

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 G02F 1/15	AI	(11) 国際公開番号 WO99/32926 (43) 国際公開日 1999年7月1日(01.07.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05737 (22) 国際出願日 1998年12月18日(18.12.98) (30) 優先権データ 特願平9/364867 1997年12月19日(19.12.97) JP 特願平9/364868 1997年12月19日(19.12.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本石油株式会社(NIPPON OIL COMPANY, LTD.)(JP/JP) 〒105-8412 東京都港区西新橋1丁目3番12号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 小林正明(KOBAYASHI, Masaaki)(JP/JP) 杉浦 出(SUGIURA, Izuru)(JP/JP) 錦谷禎範(NISHIKITANI, Yoshinori)(JP/JP) 〒231-0815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社 中央技術研究所内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 岡澤英世, 外(OKAZAWA, Hideyo et al.) 〒105-0003 東京都港区西新橋3丁目5番8号 渡瀬ビル3階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: ELECTROCHROMIC ELEMENT (54) 発明の名称 エレクトロクロミック素子 (57) Abstract An electrochromic element composed of an electrochromic layer comprising a specified electrically conductive polymer and an ionically conductive substance layer containing a viologen compound, both sandwiched between two electrically conductive substrates at least one of which is transparent. <div data-bbox="682 1260 1356 1428"> </div>		

(57)要約

少なくとも一方が透明である2枚の導電基板の間に、特定の導電性高分子で構成されるエレクトロクロミック層と、ピオロゲン構造化合物を含有するイオン伝導性物質層を設けたエレクトロクロミック素子。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GDE	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GEE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GIN	ギニア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GN	ギニア・ビサウ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	HR	クロアチア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CC	中央アフリカ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KR	韓国	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク			SE	スウェーデン		
EE	エストニア						

明 細 書

エレクトロクロミック素子

〔技術分野〕

本発明は、建物、自動車、旅客車両等の乗り物の調光窓として、または屋内で装飾用、間仕切り用等に使用される調光ガラスとして、さらには表示素子として、または自動車等の乗り物の防眩ミラーとして使用可能なエレクトロクロミック素子に関するものである。

〔従来技術〕

従来の調光ガラスなどに使用されるエレクトロクロミック素子は、例えば、酸化タングステン (WO_3) のような無機酸化物を透明導電膜上に真空蒸着またはスパッタリング法により成膜し、これを発色剤として用いているものが知られている（特開昭 63-18336 号公報）。

〔発明の課題〕

従来技術による膜形成は、しかし、真空下で行わなければならないので、その実施にコストがかかり、大面積のエレクトロクロミック素子を得るためには、大型の真空装置が必要となる。また、スパッタリング法では基板温度が高くなるため、ガラス製以外の基板、例えば、合成樹脂製の基板などを使用する場合には、一定の条件を選ばなければならず、エレクトロクロミック素子の軽量化が難しい。

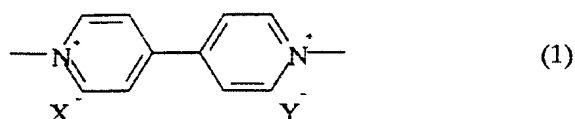
また、酸化タングステンを用いる場合には青色の発色しか得られないという問題がある。

本発明の目的は、安価な発色剤を使用し、簡便な工程で製造することが可能であり、しかも、色調が可変なエレクトロクロミック素子を提供することにある。

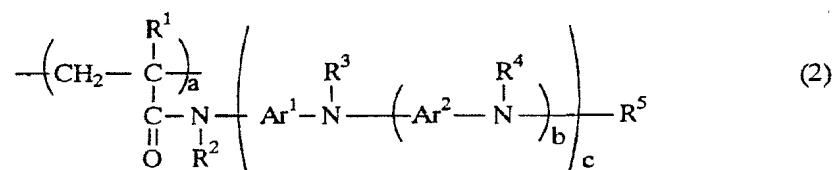
〔発明の詳述〕

本発明が提案するエレクトロクロミック素子は、エレクトロクロミック層を特定の導電性高分子化合物を構成させ、さらにまたイオン伝導性物質層にもエレクトロクロミック化合物を存在させることによって、従来技術の上記した問題点を解決させている。

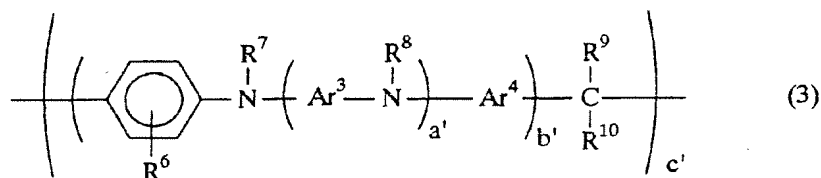
すなわち、本発明のエレクトロクロミック素子は、少なくとも一方が透明である 2 枚の導電基板間に、下記的一般式 (1) で表されるピオロゲン構造を有する化合物を含有するイオン伝導性物質層を設け、該イオン伝導性物質層と導電性基板との間の少なくとも一方に、下記的一般式 (2) 又は一般式 (3) で表される化合物を含有するエレクトロクロミック層を設けている。



(式中、 X^- 、 Y^- は同一であっても異なってもよく、それぞれ個別にハロゲンアニオン、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ から選ばれる対アニオンを示す。)



(式中、 R^1 は水素または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ個別に水素または炭素数 1 ～ 20 炭化水素基または炭化水素残基を表し、それぞれ同一でも異なってもよく、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ個別に炭素数 6 ～ 20 の二価の芳香族炭化水素残基を表す。 a は 2 以上の整数を、 b および c は 0 ～ 3 の整数をそれぞれ示す。)



(式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ個別に水素または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素残基を示し、それぞれ同一でも異なっても良く、 Ar^4 およ

び Ar^5 はそれぞれ個別に 2 価の芳香族炭化水素残基を示し、 a' は 0 ～ 3 の整数を、 b' は 1 ～ 2 の整数を、 c' は 2 以上の整数をそれぞれ示す。)

以下、本発明の内容を詳しく説明する。

本発明のエレクトロクロミック素子においては、少なくとも 1 枚は透明である 2 枚の導電基板が使用される。ここで導電基板とは電極としての機能を果たす基板を意味する。従って、本発明で言う導電基板には、基板自体を導電性材料で構成させたものと、導電性を持たない基板の少なくとも一方の表面に電極層を積層させた積層板が包含される。導電性を備えているか否かに拘らず、基板自体は常温において平滑な面を有していることが必要であるが、その面は平面であっても、曲面であっても差し支えなく、応力で変形するものであっても差し支えない。

本発明で使用される導電基板の少なくとも一方は透明導電基板であり、他方は透明であっても、不透明であっても、光を反射できる反射性導電基板であってもよい。

なお、2 枚の導電基板をいずれも透明導電基板としたものは、表示素子や調光ガラスに好適であり、1 枚を透明導電基板、もう 1 枚を不透明導電基板としたものは表示素子に好適であり、そして 1 枚を透明導電基板、もう 1 枚を反射性導電基板としたものはエレクトロクロミックミラーに好適である。

透明導電基板は、通常、透明基板上に透明電極層を積層させた形態にある。ここで、透明とは可視光領域において 10 ～ 100 % の光透過率を有することを意味する。

また、不透明導電基板としては、(1) 金属板、(2) 導電性を持たない不透明基板 (透明でない各種のプラスチック、ガラス、木材、石材等が使用可能) の一方の面に電極層を積層させた積層体などが例示できる。

反射性導電基板としては、(1) 導電性を持たない透明又は不透明な基板上に反射性電極層を積層させた積層体、(2) 導電性を持たない透明基板の一方の面に透明電極層を、他方の面に反射層を積層させた積層体、(3) 導電性を持たない透明基板上に反射層を、その反射層上に透明電極層を積層させた積層体、

(4) 反射板を基板とし、これに透明電極層を積層させた積層体、および(5) 基板自体が光反射層と電極層の両方の機能を備えた板状体などが例示できる。

上記透明基板としては、特に限定されず、例えば、無色あるいは有色ガラス、強化ガラス等が用いられる他、無色あるいは有色の透明性樹脂が用いられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等が挙げられる。

なお、本発明における基板は常温において平滑な面を有するものである。

上記透明電極層としては、本発明の目的を果たすものである限り特に限定されないが、例えば、金、銀、クロム、銅、タングステン等の金属薄膜、金属酸化物からなる導電膜などが挙げられる。上記金属酸化物としては、例えば、ITO ($\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$)、酸化錫、酸化銀、酸化亜鉛、酸化バナジウム等が挙げられる。

電極の膜厚は、通常100～5,000オングストローム、好ましくは500～3,000オングストロームの範囲が望ましい。また、表面抵抗(抵抗率)は、通常0.5～500 Ω/cm^2 、好ましくは1～50 Ω/cm^2 の範囲が望ましい。

上記電極の形成方法としては特に限定されず、電極を構成する上記金属および金属酸化物等の種類により、適宜公知の方法が選択できる。通常、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、あるいはゾルゲル法等が採用される。この際、膜厚は電極面の透明性が損なわれない範囲で選択されることは勿論である。また、上記透明電極には、酸化還元能の付与、導電性の付与、電気二重層容量の付与の目的で、部分的に不透明な電極活性物質を付与することもできる。この際、その付与量は電極面全体の透明性が損なわれない範囲で選択されることは勿論である。不透明な電極活性物質としては、例えば、銅、銀、金、白金、鉄、タングステン、チタン、リチウム等の金属、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、フタロシアニンなどの酸化還元能を有する有機物、活性炭、グラフ

アイトなどの炭素材、 V_2O_5 、 MnO_2 、 NiO 、 Ir_2O_3 などの金属酸化物またはこれらの混合物を用いることができる。また、これらを電極に結着させるために、さらに各種樹脂を用いてもよい。この不透明な電極活性物質等を電極に付与するには、例えば、ITO透明電極上に、活性炭素繊維、グラファイト、アクリル樹脂等からなる組成物をストライプ状またはドット状等の微細パターンに形成したり、金(Au)薄膜状に、 V_2O_5 、アセチレンブラック、ブチルゴム等からなる組成物をメッシュ状に形成したりすることができる。

本発明の反射性電極層は、鏡面を有し、しかも電極として電気化学的に安定な機能を発揮する薄膜を意味し、そのような薄膜としては、例えば、金、白金、タングステン、タンタル、レニウム、オスミウム、イリジウム、銀、ニッケル、パラジウム等の金属膜や、白金-パラジウム、白金-ロジウム、ステンレス等の合金膜が挙げられる。このような鏡面を備えた薄膜の形成には、任意の方法を採用可能であって、例えば、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などを適宜採用することができる。

反射性電極層を設ける基板は透明であるか、不透明であるかを問わない。従って、反射性電極層を設ける基板としては、先に例示した透明基板の他、透明でない各種のプラスチック、ガラス、木材、石材等が使用可能である。

本発明で言う反射板または反射層は、鏡面を有する基板又は薄膜を意味し、例えば、銀、クロム、アルミニウム、ステンレス等の板状体又はその薄膜を意味する。

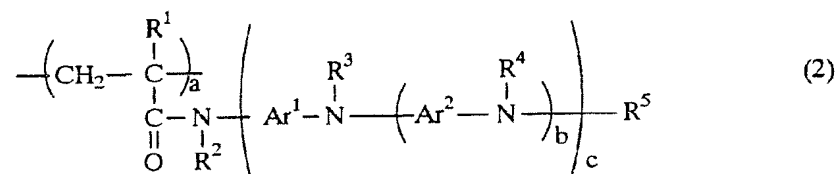
基板自体が反射層と電極機能を兼ね備える板状体としては、上記反射性電極層として例示したもののうち、自己支持性があるものが挙げられる。

次に本発明のエレクトロクロミック層について説明する。

本発明のエレクトロクロミック層は、下記に示す導電性高分子A又は導電性高分子Bを含有する。

導電性高分子A

この化合物は、一般式(2)で示される。



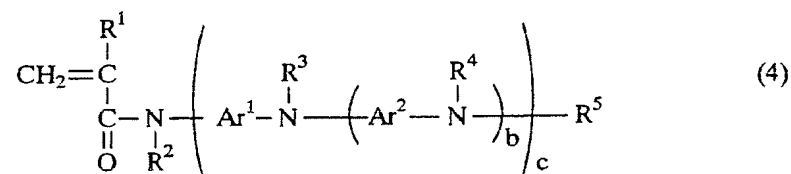
一般式(1)において、 R^1 は水素または炭素数1～5のアルキル基を示し、このアルキル基としては、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。 R^1 は水素またはメチル基であることが特に好ましい。

R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ個別に水素原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基または炭化水素残基を示し、それぞれ同一でも異なっても良い。この炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基、トリル基、エチルフェニル基等のアルキルフェニル基、フェニル基等のアリール基、アルキルアリール基、アラルキル基などが挙げられ、また炭化水素残基としては、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基などのアルコキシフェニル基などが挙げられる。

Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ個別に2価の芳香族炭化水素残基を示し、具体的には、フェニレン基(*o*-, *m*-, *p*-)、置換フェニレン基(置換基としては、 R^6 と同様なものが挙げられるが、典型的にはアルキル置換フェニレン基等)、ビフェニレン基などが挙げられる。

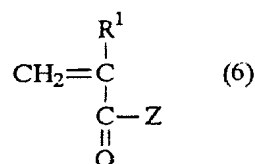
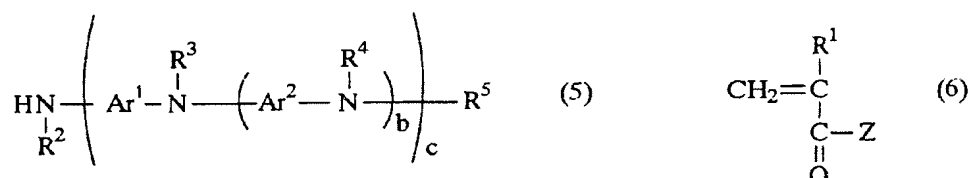
a は2以上の整数であり、通常2～500、好ましくは5～200の整数であり、 b および c はそれぞれ0～3の整数である。

一般式（２）で表される化合物は、一般式（４）で表される化合物を重合反応させることにより容易に得ることができる。



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 Ar^1 、 Ar^2 、 b 、 c は、一般式（２）における R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 Ar^1 、 Ar^2 、 b 、 c と同一の基及び整数である。）

そして、一般式（４）で表される化合物は、一般式（５）で表されるアミン化合物に、一般式（６）で表される反応性酸クロライドとの反応により容易に得ることができる。



一般式（５）における Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 b および c は、一般式（４）における Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 b および c と同一の基及び整数であり、一般式（６）における Z は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子を表わす。

一般式（４）で表される化合物としては、フェニレンジアミン、 N -メチルフェニレンジアミン、 N ， N' -ジメチルフェニレンジアミン、 N ， N ， N' -トリメチルフェニレンジアミン、 N -エチルフェニレンジアミン、 N ， N' -ジエチルフェニレンジアミン、 N ， N ， N' -トリエチルフェニレンジアミン、 N -フェニルフェニレンジアミン、 N ， N' -ジフェニルフェニレンジアミン、 N ， N ， N' -トリフェニルフェニレンジアミン、 N -トリルフェニレンジアミン、 N ， N' -トリルフェニレンジアミン、 N ， N ， N' -トリトリルフェニレンジ

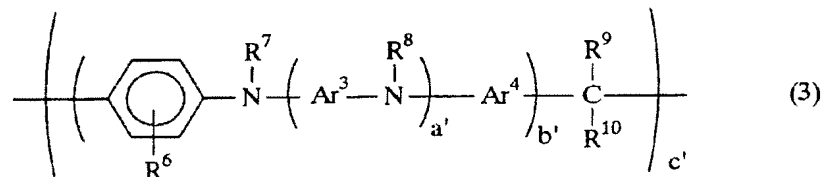
アミン、N-(4-アミノフェニル)-N'-フェニルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N,N'-ジフェニルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N,N',N'-トリフェニルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N',N'-ジフェニルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N-トリルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N-フェニル-N'-トリルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N-トリル-N'-フェニルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N,N'-ジトリルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N',N'-ジトリルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N-フェニル-N',N'-ジトリルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N,N'-ジフェニル-N'-トリルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N,N',N'-トリトリルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N-メチルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N-フェニル-N'-メチルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N-メチル-N'-フェニルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N,N'-ジメチルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N',N'-ジメチルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N-フェニル-N',N'-ジメチルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N,N'-ジフェニル-N'-メチルフェニレンジアミン、N-(4-アミノフェニル)-N,N',N'-トリメチルフェニレンジアミン、ベンジジン、N-メチルベンジジン、N,N'-ジメチルベンジジン、N,N,N'-トリメチルベンジジン、N-エチルベンジジン、N,N'-ジエチルベンジジン、N,N,N'-トリエチルベンジジン、N-フェニルベンジジン、N,N'-ジフェニルベンジジン、N,N,N'-トリフェニルベンジジン、N-トリルベンジジン、N,N'-トリルベンジジン、N,N,N'-トリトリルベンジジン、N-(4-アミノフェニル)-N'-フェニルベンジジン、N-(4-アミノフェニル)-N,N'-ジフェニルベンジジン、N-(4-アミノフェニル)-N,N',N'-トリフェニルベンジジン、N-(4-アミノ

フェニル) - N' , N' - ジフェニルベンジジン、N - (4 - アミノフェニル) - N - トリルベンジジン、N - (4 - アミノフェニル) - N - フェニル - N' - トリルベンジジン、N - (4 - アミノフェニル) - N - トリル - N' - フェニルベンジジン、N - (4 - アミノフェニル) - N, N' - ジトリルベンジジン、N - (4 - アミノフェニル) - N' , N' - ジトリルベンジジン、N - (4 - アミノフェニル) - N - フェニル - N' , N' - ジトリルベンジジン、N - (4 - アミノフェニル) - N, N' - ジフェニル - N' - トリルベンジジン、N - (4 - アミノフェニル) - N, N' , N' - トリトリルベンジジン、N - (4 - アミノフェニル) - N - メチルベンジジン、N - (4 - アミノフェニル) - N - フェニル - N' - メチルベンジジン、N - (4 - アミノフェニル) - N - メチル - N' - フェニルベンジジン、N - (4 - アミノフェニル) - N, N' - ジメチルベンジジン、N - (4 - アミノフェニル) - N' , N' - ジメチルベンジジン、N - (4 - アミノフェニル) - N - フェニル - N' , N' - ジメチルベンジジン、N - (4 - アミノフェニル) - N, N' - ジフェニル - N' - メチルベンジジン、N - (4 - アミノフェニル) - N, N' , N' - トリメチルベンジジン等が挙げられる。

一般式 (5) で表される化合物としては、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどを挙げることができる。

導電性高分子 B

導電性高分子 B は、一般式 (3) で表わされる。

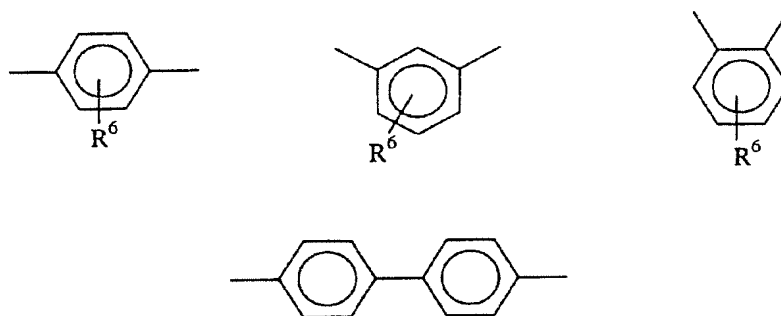


一般式 (3) において R⁶、R⁷、R⁸、R⁸ および R¹⁰ は、個別に水素または炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 の炭化水素残基を示す。

詳しくは、 R^6 、 R^7 、 R^8 としては、特にメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 n -ヘキシル基等のアルキル基；メトキシフェニル基、エトキシフェニル基などのアルコキシフェニル基；トリル基、エチルフェニル基等のアルキルフェニル基；フェニル基などの各種のアリール基；アラルキル基およびその誘導体に例示される炭化水素残基または水素であることが望ましく、 R^9 、 R^{10} としては、特にメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 n -ヘキシル基等のアルキル基；メトキシフェニル基、エトキシフェニル基などのアルコキシフェニル基；トリル基、エチルフェニル基等のアルキルフェニル基；フェニル基、クロロフェニル基、ニトロフェニル基等の各種のアリール基；アラルキル基およびその誘導体、フリル基、ビリジル基等に例示される炭化水素残基または水素であることが望ましい。

また、一般式(3)における Ar^3 および Ar^4 は、個別に炭素数6～18の2価の芳香族炭化水素残基を示す。

Ar^3 には、次に示す2価の炭化水素残基が含まれる。



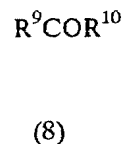
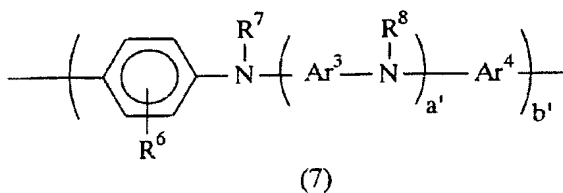
(式中の R^6 は一般式(3)における R^6 と同一の基である。)

これらの炭化水素基の具体例としては、例えば、 p -フェニレン基、 m -フェニレン基、 p -ビフェニレン基、メチルー p -フェニレン基、エチルー p -フェニレン基、メトキシ- p -フェニレン基、メチルー m -フェニレン基、エチルー m -フェニレン基、メトキシ- m -フェニレン基等の各種のフェニレン基およびその誘導体を挙げることができる。

また、 Ar^2 としては、上記した各種のフェニレン基およびその誘導体に加え、1, 5-または2, 7-ナフチレン基、1, 4-または1, 5-または2, 6-アントラキノニレン基、2, 4-または2, 7-フルオレノニレン基、ビレニレン基、2, 7-フェナントラキノニレン基、2, 7-(9-ジシアノメチレン)フルオレノニレン基、ジベンゾトロポンジイル基、ジシアノメチレンジベンゾトロポンジイル基、ベンズアントロニレン基等に例示される2価の単環式または縮合多環式芳香族炭化水素残基；2-フェニルベンゾオキサゾールジイル基、2-フェニルベンズイミダゾールジイル基、カルバゾールジイル基、2-フェニルベンゾトリアゾールジイル基、ジベンゾチオフエンジイル基、ジベンゾチオフエノキサイドジイル基、9-アクリドンジイル基、キサントンジイル基、フェノキサジンジイル基などの2価の複素環基等に例示される2価のヘテロ原子含有縮合複素環式芳香族炭化水素残基が挙げられる。

一般式(3)に於ける a' は0以上の整数であり、通常0~50、好ましくは0~10さらに好ましくは0~5である。 m は1以上であり、通常1~50、好ましくは1~30である。 n は2以上、通常2~1000、好ましくは5~200であり、実質的に線状構造を有するものである。一般式(3)の両末端は特に特定されないが、通常、水素である。

一般式(3)で表される化合物は、通常、一般式(7)で表される化合物と、一般式(8)で表される化合物またはその重合体とを重縮合させることによって製造されるが、一般式(3)で表される化合物の製造法はこれに限定されるものではない。



一般式(7)及び(8)において、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 a' 及び b'

は一般式(3)における R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 a' 及び b' と同一の基及び整数を示す。

一般式(7)で表される化合物としては、 N 、 N' －ジフェニル－ p －フェニレンジアミン系化合物、 N －フェニル－ N' －(4－フェニルアミノ)フェニル－ p －フェニレンジアミン系化合物などが例示される。

これらの N 、 N' －ジフェニル－ p －フェニレンジアミン系化合物のうち代表的なものとしては、 N 、 N' －ジメチル－ N 、 N' －ジフェニル－ p －フェニレンジアミン、 N 、 N' －ジエチル－ N 、 N' －ジフェニル－ p －フェニレンジアミン、 N 、 N' －ジプロピル－ N 、 N' －ジフェニル－ p －フェニレンジアミンなどを挙げるができる。

一般式(8)で表される化合物としては、例えばアルデヒド、アルデヒドの重合体、ケトン等の各種のカルボニル化合物が例示される。

アルデヒドのうち代表的なものとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アクリルアルデヒド、シンナムアルデヒド、アニスアルデヒド、ニコチンアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、フルフラールなどを挙げるができる。

なお、上記アルデヒドの重合体とは、一般式(8)で表されるアルデヒドを濃厚溶液にして自己縮合させたり、酸触媒の存在下で縮合させて得られる重合体といい、該重合体は本発明の共重合体(一般式(3)の化合物を指す)を合成する際の反応条件下で容易に加水分解してアルデヒド単量体を生成するものを表す。代表的なものとしては、ホルムアルデヒドの重合体であるパラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの三量体であるバラアルデヒドなどが挙げられる。

ケトンとしては例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキシルアセトン等が挙げられる。

一般式(7)で表される化合物と一般式(8)で表される化合物との重縮合は、両者が可溶な有機溶媒中で、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で酸またはアルカリ触媒を用い

て行うことができる。酸触媒の例としては硫酸、塩酸、リン酸、過塩素酸、五酸化ニリン等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸を挙げることができる。

これらの酸触媒は単独で用いてもまた二種類以上を併用してもよい。また、好ましい有機溶剤の例としてはエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ニトロベンゼン等のニトロ化合物、アセトニトリル、プロピオンカーボネート、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。

反応時間は1分ないし500時間、好ましくは5分ないし200時間の範囲で適宜選ぶことができる。

本発明のエレクトロクロミック層は、上記の導電性高分子A及び／又はBを必須に含有し、典型的には発色層の実質的全てがこれらの導電性高分子だけで構成される。エレクトロクロミック層の形成には、任意の方法が採用可能である。例えば、導電性高分子A及び／又はBを溶媒に溶解し、その溶液を上記導電性基板に塗布、乾燥する方法、あるいは導電性高分子A及び／又はBを加熱して溶融し、その溶融物を上記導電性基板上に流延したのち冷却する方法が採用できる。特に前者の方法が好ましい。

前者の方法において用いられる溶媒としては、導電性高分子A及び／又はBが溶解し、塗布後は揮発により逸散するものが使用できる。例えば、ジメチルスルフォキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、γ-バレロラクトン、ジメトキシエタン、アセトニトリル、プロピオンニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、プロパノール、クロロホルム、トルエン、ベンゼン、ニトロベンゼン、ジオキソラン等が使用できる。

溶液の塗布は、キャストコート、スピンコート、ディップコートなどのいずれを採用しても差し支えない。塗膜の乾燥は常法により適宜行うことができる。

エレクトロクロミック層の厚さは、通常、0.01 μ m～50 μ m、好ましく

は0.1 μm ~ 20 μm の範囲にある。

かくして、電圧を印可することで容易に酸化還元され着消色するエレクトロクロミック層を得ることができる。このエレクトロクロミック層を構成する導電性高分子A及び／又はBには、必要に応じて、発色を助長する公知の化合物をドーピングしておくことができる。

エレクトロクロミック素子におけるイオン伝導性物質層は、前述したエレクトロクロミック層を着色、消色、変色させる役割を担う層である。この層は、室温で通常 $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を示す物質で構成される。本発明に係るエレクトロクロミック素子の特徴の一つは、そのイオン伝導性物質層がピオロゲン構造を有する化合物を含んでいることにあるが、このピオロゲン構造化合物を詳述する前に、イオン伝導性物質について説明する。

イオン伝導性物質としては、液系イオン伝導性物質、ゲル化液系イオン伝導性物質あるいは固体系イオン伝導性物質等が使用可能である。本発明においては、特に固体系イオン伝導性物質を用いることが望ましく、これにより、本発明のエレクトロクロミック素子を種々の実用性能に優れた全固体型エレクトロクロミック素子とすることができる。

液系イオン伝導性物質

液系イオン伝導性物質としては、塩類、酸類、アルカリ類等の支持電解質を、溶媒に溶解したものの溶液を用いることができる。

溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、特に極性をするものが好ましい。具体的には水や、メタノール、エタノール、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジメトキシエタン、アセトニトリル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、プロピオンニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、メトキシアセトニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジメチルスルホ

キシド、ジオキソラン、スルホラン、トリメチルホスフェイト、ポリエチレングリコール等の有機極性溶媒が挙げられ、好ましくは、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジメトキシエタン、アセトニトリル、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジオキソラン、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アジボニトリル、メトキシアセトニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、スルホラン、トリメチルホスフェイト、ポリエチレングリコールなどの有機極性溶媒が望ましい。これらは、使用に際して単独もしくは混合物として使用できる。

支持電解質としての塩類は、特に限定されず、各種のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などの無機イオン塩や4級アンモニウム塩や環状4級アンモニウム塩などがあげられ、具体的には LiClO_4 、 LiSCN 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiI 、 NaI 、 NaSCN 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KSCN 、 KCl 等の Li 、 Na 、 K のアルカリ金属塩等や、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 等の4級アンモニウム塩および環状4級アンモニウム塩等、もしくはこれらの混合物が好適なものとして挙げられる。

支持電解質としての酸類は、特に限定されず、無機酸、有機酸などが挙げられ、具体的には硫酸、塩酸、リン酸類、スルホン酸類、カルボン酸類などが挙げられる。

支持電解質としてのアルカリ類は、特に限定されず、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどが挙げられる。

ゲル化液系イオン伝導性物質

ゲル化液系イオン伝導性物質としては、上記の液系イオン伝導性物質に、さらにポリマー及び／又はゲル化剤を配合して増粘又はゲル化した混合物が例示できる。

配合するポリマーは特に限定されず、例えば、ポリアクリロニトリル、カルボ

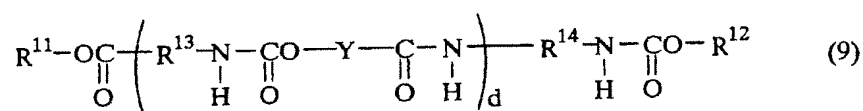
キシメチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンオキシド、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアミド、ポリアクリルアミド、セルロース、ポリエステル、ポリプロピレンオキシド、ナフィオンなどが使用できる。配合するゲル化剤も特に限定されず、オキシエチレンメタクリレート、オキシエチレンアクリレート、ウレタンアクリレート、アクリルアミド、寒天、などが使用できる。

挙げられる。

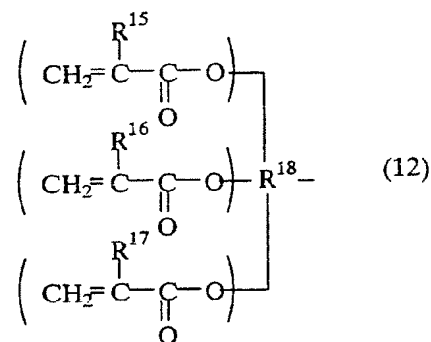
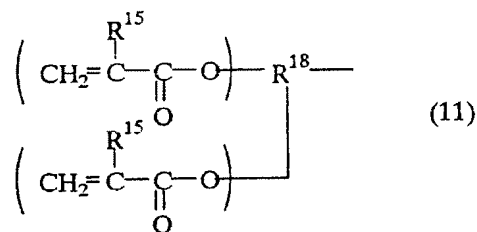
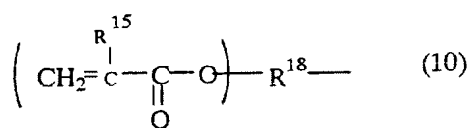
固体系イオン伝導性物質

固体系イオン伝導性物質には、室温で固体であり、かつイオン伝導性を有する物質が何れも使用可能である。例えば、ポリエチレンオキシド、オキシエチレンメタクリレートのポリマー、ナフィオン、ポリスチレンスルホン酸、 Li_3N 、 $\text{Na}-\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などが使用できる。なかでも、オキシアルキレンメタクリレート系化合物、オキシアルキレンアクリレート系化合物またはウレタンアクリレート系化合物の重合体に支持電解質を分散させた高分子固体電解質の使用が特に好ましい。

高分子固体電解質の第1の例は、下記の一般式(9)で示されるウレタンアクリレートと、先に示した有機極性溶媒と支持電解質を含む組成物(以下組成物Aと略す)を固化することにより得られる固体電解質である。

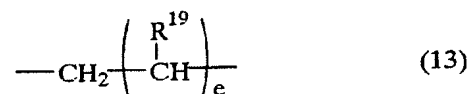


(式中、 R^{11} および R^{12} は同一または異なる基であって、下記の一般式(10)～(12)から選ばれる基を示し、 R^{13} および R^{14} は同一または異なる基であって、炭素数1～20、好ましくは2～12の2価炭化水素残基を示し、Yはポリエーテル単位、ポリエステル単位、ポリカーボネート単位またはこれらの混合単位を示す。またdは1～100、好ましくは1～50、さらに好ましくは1～20の範囲の整数を示す。)



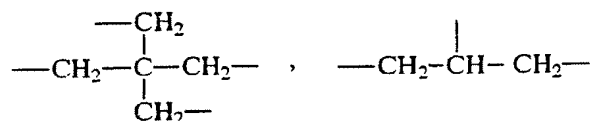
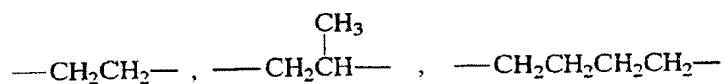
一般式(10)～(12)に於いて、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{17}$ は同一または異なる基であつて水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示し、また R^{18} は炭素数1～20の、好ましくは2～8の2～4価有機残基を示す。

この有機残基としては、アルキルトリル基、アルキルテトラリル基及び下記の一般式(13)で示されるアルキレン基等の炭化水素残基が挙げられる。



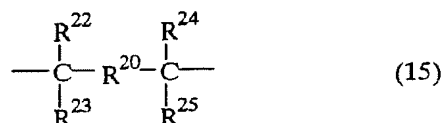
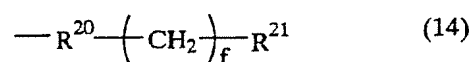
一般式(13)に於いて、 R^{19} は炭素数1～3のアルキル基または水素を示し、 e は0～6の整数を示す。 e が2以上の場合、 R^{19} は同一でも異なっても良い。一般式(10)で示されるアルキレン基等の炭化水素残基は、水素原子の一部が炭素数1～6、好ましくは1～3のアルコキシ基又は炭素数6～12のアリールオキシ基などの含酸素炭化水素基で置換されていて差し支えない。

一般式(10)～(12)に於ける R^{18} の具体例を摘記すると、



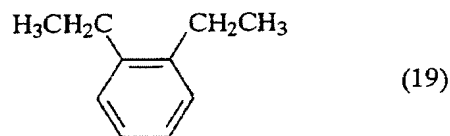
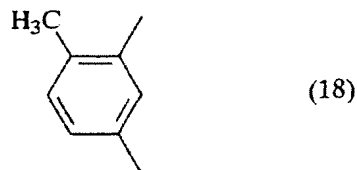
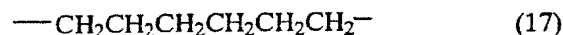
等を好ましく挙げることができる。

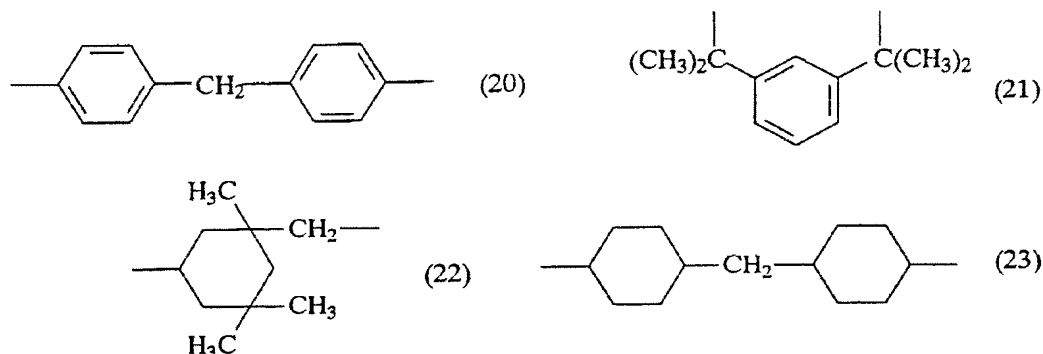
一般式(9)の R^{13} 及び R^{14} で示される2価炭化水素残基には、鎖状2価炭化水素基、芳香族炭化水素基、含脂環炭化水素基などが含まれるが、鎖状2価炭化水素基としては、先の一般式(13)で示されるアルキレン基等を挙げることができ、芳香族炭化水素基および含脂環炭化水素基としては、下記の一般式(14)～(16)で示される炭化水素基等が挙げられる。



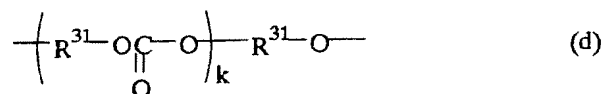
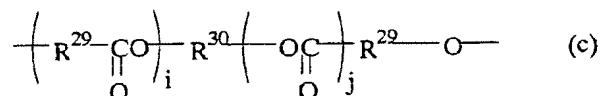
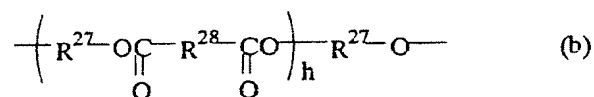
一般式(14)～(16)に於いて、 R^{20} および R^{21} は同一または異なる基であって、フェニレン基、置換フェニレン基(アルキル置換フェニレン基等)、シクロアルキレン基、置換シクロアルキレン基(アルキル置換シクロアルキレン基等)を示す。 $R^{22} \sim R^{25}$ は同一または異なる基であって、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。また、 f は1～5の整数を示す。

一般式(9)に於ける R^{13} および R^{14} の具体例は、下記の一般式(17)～(23)で例示できる。





一般式 (9) に於ける Y はポリエーテル単位、ポリエステル単位およびポリカーボネート単位またはこれらの混合単位を示すが、このポリエーテル単位、ポリエステル単位、ポリカーボネート単位及びこれらの混合単位としては、それぞれ下記の一般式 (a) ~ (d) で示される単位を挙げることができる。



一般式 (a) ~ (d) に於いて、 $R^{26} \sim R^{31}$ は同一または異なる基であって、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 2 ~ 12 の 2 価の炭化水素残基を示し、 h は 2 ~ 300、好ましくは 10 ~ 200 の整数を、 g は 1 ~ 300、好ましくは 2 ~ 200 の整数を、 h は 1 ~ 200、好ましくは 2 ~ 100 の整数を、 i は 1 ~ 200、好ましくは 2 ~ 100 の整数を、 j は 1 ~ 300、好ましくは 10 ~ 200 の整数をそれぞれ示す。

$R^{26} \sim R^{31}$ は、直鎖または分岐のアルキレン基であることが好ましく、さら

に言えば、 R^{28} はメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、プロピレン基のいずれかであることが、 $R^{26} \sim R^{27}$ および $R^{29} \sim R^{31}$ はエチレン基、プロピレン基のいずれかであることが好ましい。

また、一般式 (a) ~ (d) に於いて、各単位は同一のいわゆる単独重合でも、異なる単位の共重合でも、いずれのものでもよい。

一般式 (9) で示されるウレタンアクリレートの分子量は、通常、重量平均分子量で 2,500 ~ 30,000、好ましくは 3,000 ~ 20,000 の範囲にある。また、ウレタンアクリレート 1 分子中の重合官能基数は、好ましくは 2 ~ 6、さらに好ましくは 2 ~ 4 が望ましい。

一般式 (9) で示されるウレタンアクリレートは、公知の方法により容易に製造することができ、その製法は特に限定されるものではない。

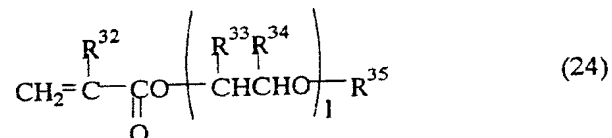
上記した組成物 A を調製する際に使用する有機極性溶媒（有機非水溶媒）の量は、ウレタンアクリレート 100 重量部に対して通常 100 ~ 1200 重量部、好ましくは 200 ~ 900 重量部の範囲で選ばれる、有機非水溶媒の使用量が少なすぎると、イオン伝導度が低下し、なく、また有機非水溶媒の使用量が多すぎると、組成物 A が固化した後の機械強度が低下してしまう場合がある。

支持電解質には先に例示したもの使用でき、その使用量は有機非水溶媒に対し 0.1 ~ 30 重量%、好ましくは 1 ~ 20 重量% の範囲で選ばれる。

組成物 A は、基本的には、ウレタンアクリレートと有機非水溶媒（有機極性溶媒）と支持電解質で構成されるが、この組成物には本発明の目的を損なわない範囲で任意成分を必要に応じて加えることができ、そうした任意成分としては、例えば、架橋剤や重合開始剤（光または熱）などが挙げられる。

高分子固体電解質の第 2 の例は、アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドと、上記有機極性溶媒と、上記支持電解質を含む組成物（以下組成物 B と略す）を固化することにより得られる高分子固体電解質が挙げられる。

組成物Bの調製に使用可能なアクリロイル変性ポリアルキレンオキシドの一つは、下記一般式(24)で表される単官能アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドである。



一般式(24)に於いて、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} は、各々個別に水素または炭素数1～5のアルキル基を示し、そのアルキル基としては、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等が挙げられ、特に $\text{R}^{32} \sim \text{R}^{34}$ はそれぞれ水素又はメチル基であることが、 R^{35} は水素、メチル基又はエチル基であることが好ましい。

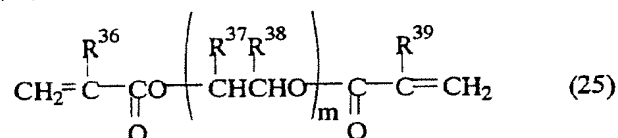
一般式(24)の1は、1以上の整数、通常 $1 \leq 1 \leq 100$ 、好ましくは $2 \leq 1 \leq 50$ 、さらに好ましくは $2 \leq 1 \leq 30$ の範囲の整数を示す。

一般式(24)で示される化合物の具体例としては、オキシアルキレンユニットを1～100個、好ましくは2～50個、さらに好ましくは1～20個の範囲で持つメトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシプロピレングリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシプロピレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシプロピレングリコールアクリレート、またはこれらの混合物を挙げることができる。

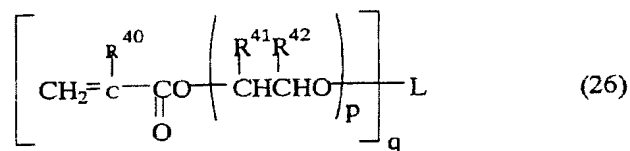
一般式(24)の1が2以上の場合、オキシアルキレンユニットは互いに異なるいわゆる共重合オキシアルキレンユニットを持つものでもよく、その具体例としては、例えば、オキシエチレンユニットを1～50個、好ましくは1～20個の範囲で持ち、かつオキシプロピレンユニットを1～50個、好ましくは1～20個の範囲で持つところの、メトキシポリ(エチレン・プロピレン)グリコールメタクリレート、エトキシポリ(エチレン・プロピレン)グリコールメタクリレート、メトキシポリ(エチレン・プロピレン)グリコールアクリレート、エトキ

シポリ（エチレン・プロピレン）グリコールアクリレート、またはこれらの混合物が挙げられる。

組成物Bの調製に使用可能なアクリロイル変性ポリアルキレンオキシドの他の例には、一般式（26）で示される2官能アクリロイル変性ポリアルキレンオキシド及び一般式（27）で示される3官能以上の多官能アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドがある。



（式中、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} および R^{39} は、各々水素または、1～5の炭素原子を有するアルキル基であり、 m は1以上の整数を示す。）



（式中、 R^{40} 、 R^{41} 、および R^{42} は、各々水素または1～5の炭素原子を有するアルキル基であり、 p は1以上の整数を示し、 q は2～4の整数であり、 L は q 個の連結基を示す。）

一般式（25）において、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} および R^{39} は、各々個別に水素または炭素数1～5のアルキル基を示す、このアルキル基としては、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。特に $\text{R}^{36} \sim \text{R}^{39}$ はそれぞれ水素又はメチル基であることが好ましい。

一般式（25）中の m は、1以上の整数、通常 $1 \leq m \leq 100$ 、好ましくは $2 \leq m \leq 50$ 、さらに好ましくは $2 \leq m \leq 30$ の範囲の整数を示す。

一般式（25）で示される2官能アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドの具体例は、オキシアルキレンユニットを1～100個、好ましくは2～50個、さらに好ましくは1～20個の範囲で持つポリエチレングリコールジメタクリレ

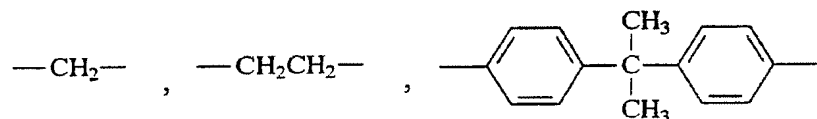
ート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、またはこれらの混合物等を挙げることができる。

mが2以上の場合、オキシアルキレンユニットが互いに異なるいわゆる共重合オキシアルキレンユニットを持つものでもよく、その例としては、例えば、オキシエチレンユニットを1～50個、好ましくは1～20個の範囲で持ち、かつオキシプロピレンユニットを1～50個、好ましくは1～20個の範囲で持つところの、ポリ(エチレン・プロピレン)グリコールジメタクリレート、ポリ(エチレン・プロピレン)グリコールジアクリレート、またはこれらの混合物などが挙げられる。

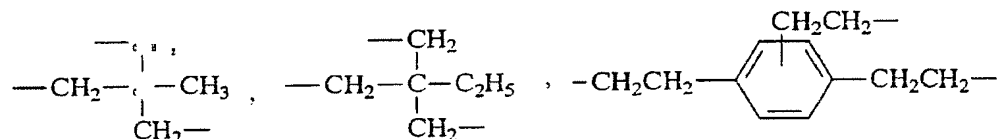
一般式(26)に於いて、 R^{40} 、 R^{41} および R^{42} は、各々個別に水素または炭素数1～5のアルキル基を示し、このアルキル基としては、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等が挙げられる。 $R^{40} \sim R^{42}$ は水素又はメチル基であることが好ましい。

一般式(26)のpは1以上の整数、通常 $1 \leq p \leq 100$ 、好ましくは $2 \leq p \leq 50$ さらに好ましくは $2 \leq p \leq 30$ の範囲の整数を示し、qは連結基Lの連結数を示し、 $2 \leq q \leq 4$ の整数を示す。

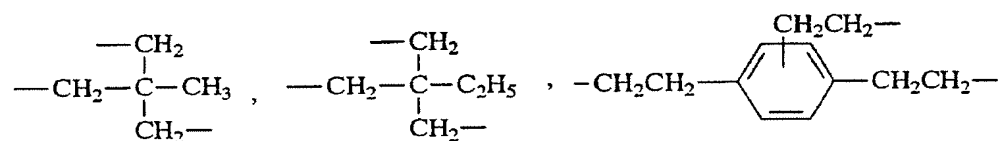
連結基Lは、通常、炭素数1～30、好ましくは1～20の2価、3価または4価の炭化水素基である。2価炭化水素基としては、アルキレン基、アリーレン基、アリールアルキレン基、アルキルアリーレン基、またはこれらを基本骨格として有する炭化水素基などが挙げられ、具体的には、



などが挙げられる。3価の炭化水素基としては、アルキルトリル基、アリールトリル基、アリールアルキルトリル基、アルキルアリールトリル基、またはこれらを基本骨格として有する炭化水素基などが挙げられ、具体的には



などが挙げられる。また、4価の炭化水素基としては、アルキルテトラリル基、アリールテトラリル基、アリールアルキルテトラリル基、アルキルアリールテトラリル基、またはこれらを基本骨格として有する炭化水素基などが挙げられ、具体的には



等が挙げられる。

多官能アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドの具体例としては、オキシアルキレンユニットを1～100個、好ましくは2～50個、さらに好ましくは1～20個の範囲で持つトリメチロールプロパントリ（ポリエチレングリコールアクリレート）、トリメチロールプロパントリ（ポリエチレングリコールメタクリレート）、トリメチロールプロパントリ（ポリプロピレングリコールアクリレート）、トリメチロールプロパントリ（ポリプロピレングリコールメタクリレート）、テトラメチロールメタンテトラ（ポリエチレングリコールアクリレート）、テトラメチロールメタンテトラ（ポリエチレングリコールメタクリレート）、テトラメチロールメタンテトラ（ポリプロピレングリコールアクリレート）、テトラメチロールメタンテトラ（ポリプロピレングリコールメタクリレート）、2, 2-ビス[4-（アクリロキシポリエトキシ）フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-（メタクリロキシポリエトキシ）フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-（アクリロキシポリイソプロポキシ）フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-（メタクリロキシポリイソプロポキシ）フェニル]プロパン、またはこれ

らの混合物等を挙げることができる。

また、一般式(26)のpが2以上の場合、オキシアルキレンユニットが互いに異なるいわゆる共重合オキシアルキレンユニットを持つものでもよく、例えば、オキシエチレンユニットを1～50個、好ましくは1～20個の範囲で持ち、かつオキシプロピレンユニットを1～50個、好ましくは1～20個の範囲で持つところの、トリメチロールプロパントリ(ポリ(エチレン・プロピレン)グリコールアクリレート)、トリメチロールプロパントリ(ポリ(エチレン・プロピレン)グリコールメタクリレート)、テトラメチロールメタンテトラ(ポリ(エチレン・プロピレン)グリコールアクリレート)、テトラメチロールメタンテトラ(ポリ(エチレン・プロピレン)グリコールメタクリレート)、またはこれらの混合物などがその具体例である。

一般式(24)で表される単官能アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドと一般式(25)又は一般式(26)で表される多官能アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドは併用することができる。併用する場合、単官能アクリロイル変性ポリアルキレンオキシド/多官能アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドの重量比は通常0.01/99.9～99.9/0.01、好ましくは1/99～99/1、さらに好ましくは20/80～80/20の範囲にある。

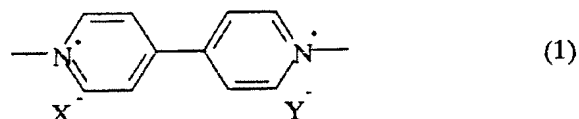
組成物Bを調製するに際しての極性有機溶媒の使用量は、アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドに対して通常50～800重量%、好ましくは100～500重量%の範囲にあり、支持電解質の使用量は、アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドおよび極性有機溶媒の重量和に対して通常1～30重量%、好ましくは3～20重量%の範囲である。

上記組成物Bには、必要に応じて光重合開始剤や熱重合開始剤を添加することができ、その使用量はアクリロイル変性ポリアルキレンオキシドに対して通常0.005～5重量%、好ましくは0.01～3重量%の範囲である。

進んで、本発明に係るエレクトロクロミック素子のイオン伝導性物質層に含有

せしめられるピオロゲン構造化合物を説明する。

ピオロゲン構造化合物とは、下記の一般式（１）で表される構造を有する化合物を言う。



一般式（１）において、 X^- 、 Y^- は対アニオンを表し、それぞれ同一であっても異なってもよく、ハロゲンアニオン、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $CH_3(C_6H_4)SO_3^-$ から選ばれるアニオンを示し、ハロゲンアニオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等が挙げられる。

上記一般式（１）で表される構造、即ちピオロゲン構造を有する化合物としては、エレクトロクロミック性を示す化合物である限り、如何なる化合物も使用可能である。例えば、一分子中にピオロゲン構造単位を一個又は複数個含有する低分子化合物、ピオロゲン構造を繰り返し単位として含有する高分子化合物、ピオロゲン構造の末端に高分子量置換基を有する高分子化合物、分子鎖の一部が上記ピオロゲン構造を有する基により置換された高分子化合物などが何れも使用できる。

ピオロゲン構造を有する単位を繰り返し単位として含有する高分子化合物は、ピオロゲン構造の繰返し単位を側鎖に有する側鎖型高分子化合物でも、主鎖に有する主鎖型高分子化合物のどちらでも良い。この側鎖型高分子化合物における主鎖部分の繰返し単位には、特に限定はなく、その例としては、炭化水素単位、含酸素炭化水素単位、含窒素炭化水素単位、ポリシロキサン単位、またはこれらの共重合単位などが挙げられる。

一般式（１）で表される構造を有する化合物の具体例としては、 N, N' －ジヘプチルピビリジニウムジプロマイド、 N, N' －ジヘプチルピビリジニウムジクロライド、 N, N' －ジヘプチルピビリジニウムジパークロレート、 N, N' －ジヘプチルピビリジニウムジテトラフロロボレート、 N, N' －ジヘプチルピビリジニウムジヘキサフロロホスフェート、 N, N' －ジヘキシルピビリジニウ

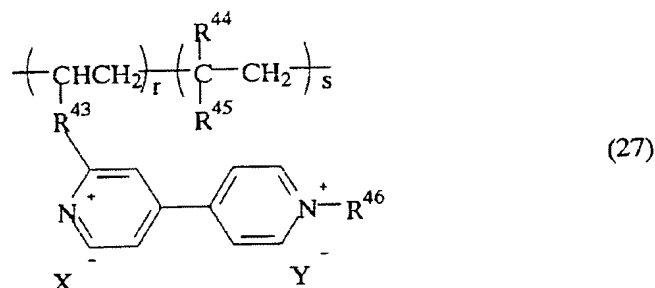
ムジブロマイド、N，N'－ジヘキシルビビリジニウムジクロライド、N，N'－ジヘキシルビビリジニウムジパークロレート、N，N'－ジヘキシルビビリジニウムジテトラフロロボレート、N，N'－ジヘキシルビビリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N'－ジプロピルビビリジニウムジブロマイド、N，N'－ジプロピルビビリジニウムジクロライド、N，N'－ジプロピルビビリジニウムジパークロレート、N，N'－ジプロピルビビリジニウムジテトラフロロボレート、N，N'－ジプロピルビビリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N'－ジベンジルビビリジニウムジブロマイド、N，N'－ジベンジルビビリジニウムジパークロレート、N，N'－ジベンジルビビリジニウムジテトラフロロボレート、N，N'－ジベンジルビビリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N'－ジメタクリロイルエチルビビリジニウムジブロマイド、N，N'－ジメタクリロイルエチルビビリジニウムジクロライド、N，N'－ジメタクリロイルエチルビビリジニウムジパークロレート、N，N'－ジメタクリロイルエチルビビリジニウムジテトラフロロボレート、N，N'－ジメタクリロイルエチルビビリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N'－ジアクリロイルエチルビビリジニウムジブロマイド、N，N'－ジアクリロイルエチルビビリジニウムジクロライド、N，N'－ジアクリロイルエチルビビリジニウムジパークロレート、N，N'－ジアクリロイルエチルビビリジニウムジテトラフロロボレート、N，N'－ジアクリロイルエチルビビリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N'－ジメタクリロイルメチルビビリジニウムジブロマイド、N，N'－ジメタクリロイルメチルビビリジニウムジクロライド、N，N'－ジメタクリロイルメチルビビリジニウムジパークロレート、N，N'－ジメタクリロイルメチルビビリジニウムジテトラフロロボレート、N，N'－ジメタクリロイルメチルビビリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N，N'－ジアクリロイルメチルビビリジニウムジブロマイド、N，N'－ジアクリロイルメチルビビリジニウムジパークロレート、N，N'－ジアクリロイルメチルビビリジニウムジテトラフロロボレート、N，N'－ジアクリロイルメチルビビリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N－ヘプチル－N'－メタクリロイルエチルビビリジニウムジプロ

マイド、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジクロライド、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジパークロレート、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジブロマイド、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジクロライド、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジパークロレート、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ベンジル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジブロマイド、N-ベンジル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジクロライド、N-ベンジル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジパークロレート、N-ベンジル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ベンジル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ブチル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジブロマイド、N-ブチル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジクロライド、N-ブチル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジパークロレート、N-ブチル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ブチル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-プロピル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジブロマイド、N-プロピル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジクロライド、N-プロピル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジパークロレート、N-プロピル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジジテトラフロロボレート、N-プロピル-N'-メタクリロイルエチルビビリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジブロマイド、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジクロライド、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジパークロレート、N-ヘブチル-N'-メタクリ

ロイルメチルビビリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ヘブチル-N'-
メタクリロイルメチルビビリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ヘブチ
ル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジブロマイド、N-ヘキシル-
N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジクロライド、N-ヘキシル-N'-
メタクリロイルメチルビビリジニウムジパークロレート、N-ヘキシル-N'-
メタクリロイルメチルビビリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ヘキシ
ル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジヘキサフロロホスフェート、
N-ベンジル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジブロマイド、N-
ベンジル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジクロライド、N-ベン
ジル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジパークロレート、N-ベン
ジル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジジテトラフロロボレート、
N-ベンジル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジヘキサフロロホス
フェート、N-ブチル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジブロマイ
ド、N-ブチル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジクロライド、N-
ブチル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジパークロレート、N-
ブチル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジジテトラフロロボレート、
N-ブチル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジヘキサフロロホスフ
ェート、N-プロピル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジブロマイ
ド、N-プロピル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジクロライド、
N-プロピル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジパークロレート、
N-プロピル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジジテトラフロロボ
レート、N-プロピル-N'-メタクリロイルメチルビビリジニウムジヘキサフ
ロロホスフェート、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウ
ムジブロマイド、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウム
ジクロライド、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウムジ
パークロレート、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウム
ジジテトラフロロボレート、N-ヘブチル-N'-メタクリロイルフェニルビビ
リジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ヘブチル-N'-メタクリロイ

ルフェニルビビリジニウムジブロマイド、N-ヘキシル-N'-メタクリロイル
フェニルビビリジニウムジクロライド、N-ヘキシル-N'-メタクリロイルフ
ェニルビビリジニウムジパークロレート、N-ヘキシル-N'-メタクリロイル
フェニルビビリジニウムジジテトラフロロボレート、N-ヘキシル-N'-メタ
クリロイルフェニルビビリジニウムジヘキサフロロホスフェート、N-ベンジル
-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウムジブロマイド、N-ベンジル
-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウムジクロライド、N-ベンジル
-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウムジパークロレート、N-ベンジル
-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウムジジテトラフロロボレート、N
-ベンジル-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウムジヘキサフロロホス
フェート、N-ブチル-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウムジブロマ
イド、N-ブチル-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウムジクロライド、
N-ブチル-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウムジパークロレート、
N-ブチル-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウムジジテトラフロロボ
レート、N-ブチル-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウムジヘキサフ
ロロホスフェート、N-プロピル-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウ
ムジブロマイド、N-プロピル-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウム
ジクロライド、N-プロピル-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウムジ
パークロレート、N-プロピル-N'-メタクリロイルフェニルビビリジニウム
ジジテトラフロロボレート、N-プロピル-N'-メタクリロイルフェニルビビ
リジニウムジヘキサフロロホスフェート、
などが挙げられる。

本発明にとって好ましい上記以外のピオロゲン構造化合物の一つは、下記一般式
(27) で表される重合体または共重合体である。



一般式(27)中、 r は1以上の整数、好ましくは1～1000の整数、 s は0以上の整数、好ましくは0～1000の整数を示す。また、 R^{43} は炭素数1～20、好ましくは1～12の2価の炭化水素残基または単なる共有結合(即ち、上記炭化水素残基を介さずポリマー鎖に直接ピオロゲン基が結合した形態)を示し、該炭化水素残基としては、炭化水素基または含酸素炭化水素基が挙げられる。上記炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等の脂肪族炭化水素基、フェニレン基、ビフェニレン基、ベンジリデン基等の芳香族炭化水素基などが挙げられ、また、含酸素炭化水素基としては、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等の脂肪族アルコキシレン基、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 等の脂肪族ジアルコキシレン基、 $-\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)-$ 、 $-\text{OCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)-$ 等の芳香族アリーロキシ基、 $-\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{O}-$ 等の芳香族ジアリーロキシ基等が挙げられる。

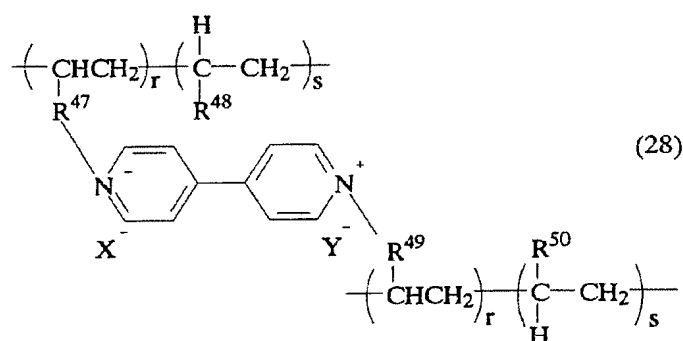
X^- 、 Y^- はピオロゲンの対アニオンで一価の陰イオンを示し、それぞれ同一でも異なってもよく、例えば、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のハロゲンアニオンまたは ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ 等が挙げられる。

R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} は炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基、ヘテロ原子含有置換基基、ハロゲン原子を表し、該炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられ、ヘテロ原子含有置換基としては、炭素数1～20、好ましくは1～12の含酸素炭化水素基やアミ

ド基、アミノ基、シアノ基などが挙げられ、該含酸素炭化水素基としては、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、トリロキシ等のアリールオキシ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基などが挙げられる。

なお、一般式(27)で表される化合物が共重合体の場合、その繰り返し単位の共重合様式は、ブロック、ランダム、交互のいずれでもよい。

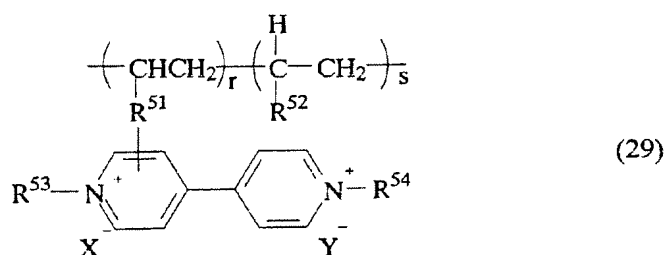
ビオロゲン構造を有する化合物の他の例としては、下記一般式(28)で表される重合体または共重合体が挙げられる。



一般式(28)において、式中の r 、 s および X^- 、 Y^- は一般式(27)と同様のものを表すが、 $s=0$ であることがより望ましい。 R^{47} 、 R^{49} は各々一般式(27)の R^{43} と同じものを表し、各々同一でも異なってもよい。また、 R^{48} 、 R^{50} は一般式(27)の R^{44} と同じものを表し、各々同一でも異なってもよい。

なお、一般式(28)で表される化合物が共重合体の場合、その繰り返し単位の共重合様式は、ブロック、ランダム、交互のいずれでもよい。

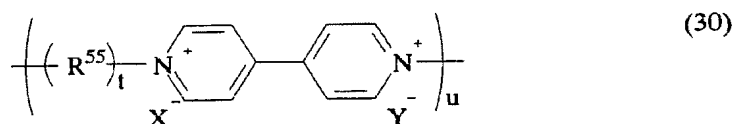
ビオロゲン構造を有する化合物の別の例としては、下記一般式(29)で表される重合体または共重合体が挙げられる。



一般式(29)において、 r 、 s および X^- 、 Y^- は一般式(27)と同様のものを表すが、 $s=0$ であることがより望ましい。 R^{51} は一般式(27)の R^{43} と同じものを表し、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} は一般式(27)の R^{44} と同じものを表し、各々同一でも異なってもよい。

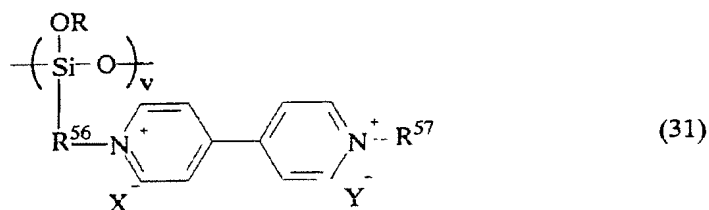
なお、一般式(29)で表される化合物が共重合体の場合、その繰り返し単位の共重合様式は、ブロック、ランダム、交互のいずれでもよい。

さらに別の例としては、下記一般式(30)で表される重合体が挙げられる。



一般式(30)において、 t は0以上の整数を示し、好ましくは0~20であり、 u は1~1000の整数を示す。また、 R^{55} は一般式(27)の R^{43} と同じものを示す。

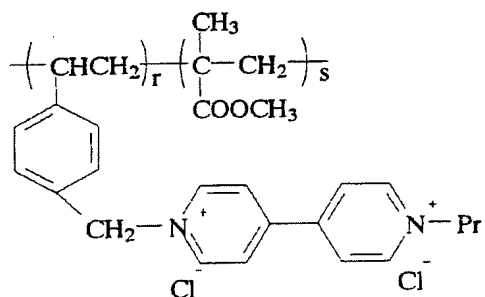
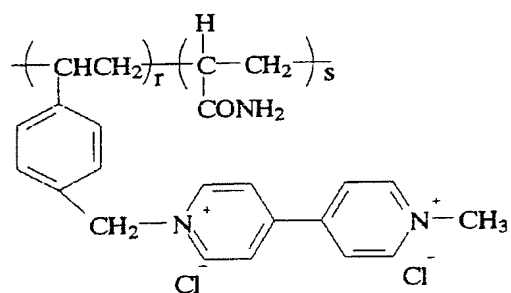
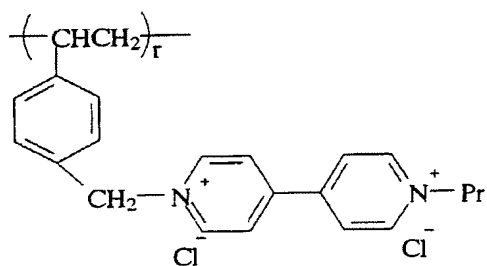
さらにまた、ピオロゲン構造を有する化合物の別の例としては、下記一般式(31)で表される重合体または共重合体が挙げられる。

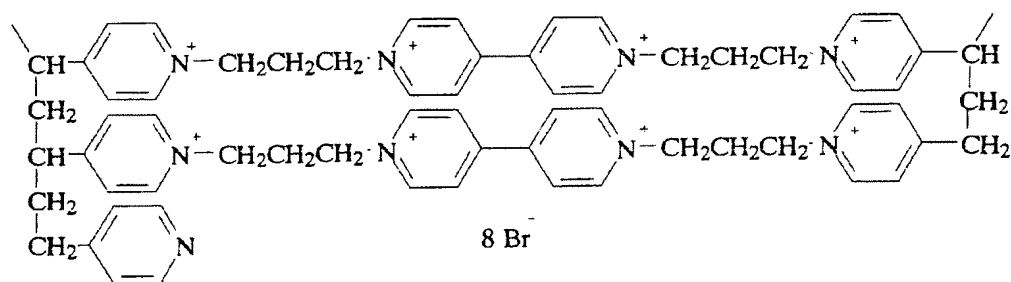
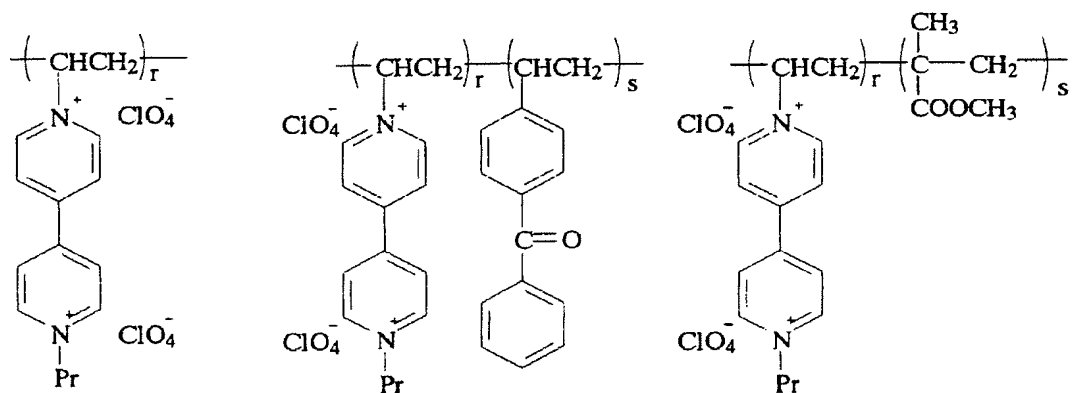
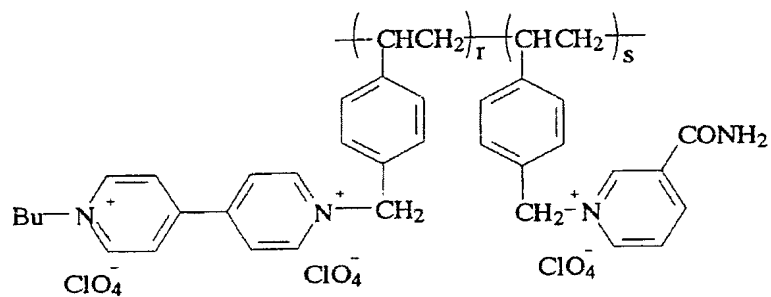
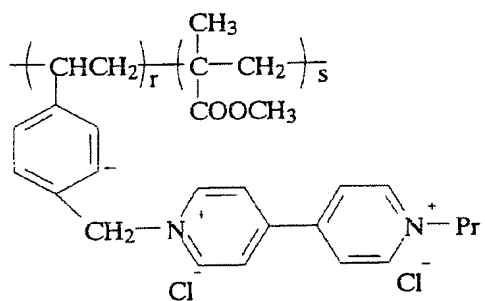


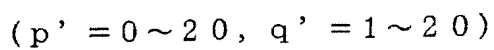
一般式(31)において、 v は1以上の整数を示し、好ましくは1~1000である。 R^{56} は一般式(27)の R^{44} と同じものを示し、 R^{57} は一般式(2

7) の R⁴⁶ と同じものを示す。

上記の一般式 (27) ~ (31) に包含されるビオロゲン構造化合物の具体例と、一般式 (27) ~ (31) には包含されないが本発明で使用可能なビオロゲン構造化合物の具体例を摘記すれば、次の通りである。具体例を表す式に於いて、Pr はプロピル基を示し、r, s は一般式 (27) で定義したところと同じである。







本発明によれば、エレクトロクロミック素子のイオン伝導性物質層は、ビオロゲン構造化合物が分散した液系イオン伝導性物質、ゲル化イオン伝導性物質又は固体系イオン伝導性物質で形成される。イオン伝導性物質層中におけるビオロゲン構造化合物の含有量は特には限定されないが、通常、0.00001～50重量%、好ましくは、0.0001～30重量%、さらに好ましくは0.001～10重量%の範囲で選ばれる。イオン伝導性物質層には、必要に応じて、イオン発色を助長する化合物をドーブさせることができる。

イオン伝導性物質層は、2枚の導電基板（以下これらに対向導電基板と呼ぶ）の間に形成される。層の形成には任意の方法を採用することができる。ちなみに、使用するイオン伝導性物質が液系又はゲル化液系である場合には、例えば、2枚の導電基板を適当な間隔で対向させて周縁部をシールした導電基板間に、所定量のビオロゲン構造化合物を予め分散させた液系又はゲル化液系イオン伝導性物質を、真空注入法、大気注入法、メニスカス法等によって注入する方法、スパッタリング法、蒸着法、ゾルゲル法等によって一方の導電基板の電極上にイオン伝導性物質の層を形成させた後、他方の導電基板を合わせる方法等を用いることができる。さらにまた、フィルム状のイオン伝導性物質を作成し、合わせ板ガラスを製造する要領で、本発明のエレクトロクロミック素子を製造することもできる。

また、使用するイオン伝導性物質が固体系である場合、とりわけ、先に説明した組成物A又は組成物Bである場合には、未固化状態の組成物A又は組成物Bを、周縁部をシールした対向導電基板の間隙に、真空注入法、大気注入法又はメニスカス法で注入した後、適宜な方法で組成物を固化させる方法が採用できる。ここで言う固化とは、組成物A又は組成物Bに含まれる重合性成分又は架橋性成分が、重合（重縮合）ないしは架橋反応によって硬化し、組成物全体が常温において実質的に流動しない状態となることをいう。この固化により、組成物A又は組成物Bは、ネットワーク状の骨格構造を形成する。

〔図面の簡単な説明〕

第1図は、本発明に係るエレクトロクロミック素子の一つの断面図である。

第2図は、本発明に係るエレクトロクロミックミラーの一つの断面図である。

以下、本発明に係るエレクトロクロミック素子の構成を図面に沿って説明する。

第1図に示すエレクトロクロミック素子は、透明基板(1)の一方の面に透明電極層(2)を形成し、その上にさらにエレクトロクロミック膜(3)を形成した第一の基板と、透明基板(6)の一方の面に透明電極層(7)を形成した第二の基板とを、第一の基板上のエレクトロクロミック膜と第二の基板上の透明電極層とが内側になるよう適宜な間隔で対向させ、その間隙にイオン伝導性物質(4)が挟持されている。

このエレクトロクロミック素子の作成手順は次のとおりである。まず、透明基板(1)の片面に透明電極層(2)を形成し、次いでこの透明電極層上にエレクトロクロミック層(3)を形成して第一の基板を作成する。別に、透明基板(7)に透明電極層(6)を形成して第二の基板を作成する。続いて、第一の基板のエレクトロクロミック層(3)と、第二の基板の透明電極層(6)が向き合わせて2枚の基板を1～1000 μ m程度の間隔で対向させ、注入口となる一部を除いて全周をシール材(5)でシールし、注入口付きの空セルを作成する。次いで、ビオロゲン構造化合物を分散させたイオン伝導性物質(通常液状)を、上記注入口からセル内に注入し、注入口を封鎖することでエレクトロクロミック素子を得ることができる。

2枚の基板を対向させる際、間隔を一定に確保するためにスペーサーを用いることができる。このスペーサーには特に限定はないが、通常はガラス、ポリマー等で構成されるビーズまたはシートを用いる。スペーサーは、対向する導電基板の間隙に挿入したり、導電基板の電極上に樹脂等の絶縁物で構成される突起状物を形成する方法等より設けることができる。

また、別法として、透明基板1上に前述の方法により透明電極層(2)とエレクトロクロミック層(3)を有する上記第一の基板のエレクトロクロミック層(3)上に、ビオロゲン構造化合物を含有するイオン伝導性物質層(4)を、層厚1～1000 μ m程度で形成する。次いで、第一の基板のイオン伝導性物質層(4)と、上記第二の基板の透明電極層(6)とが密着するよう両基板を重ね、周囲をシール材(5)でシールする方法でも本発明のエレクトロクロミック素子を得ることができる。

第2図に示すエレクトロクロミックミラーは、透明基板(1)の一方の面にアルミニウム板(8)を密着させ、他方の面に透明電極層(2)を形成し、その上にさらにエレクトロクロミック膜(3)を形成した第一の基板と、透明基板(6)の一方の面に透明電極層(7)を形成した第二の基板とを、第一の基板上のエレクトロクロミック膜と第二の基板上の透明電極層とが内側になるよう適宜な間隔で対向させ、その間隙にイオン伝導性物質(4)が挟持されている。

このエレクトロクロミックミラーは、透明基板(1)の一方の面にアルミニウム板を密着させる点を除いて、第1図に示すエレクトロクロミック素子と同様な方法で作成することができる。

本発明に係るエレクトロクロミック素子の代表的な構成は、第1図に示すとおりであるが、本発明のエレクトロクロミック素子には、必要に応じて、紫外線反射層や紫外線吸収層などの紫外線カット層、素子全体もしくは各膜層の表面保護を目的とするオーバーコート層、防眩ミラーとして使用するための反射板を設けることができる。紫外線カット層は、透明基板(1)の外界側もしくは透明電極層(2)側、透明基板(7)の外界側もしくは透明電極層(6)側に設けることができる。オーバーコート層は、透明基板(1)の外界側や透明基板(7)の外界側に設けることができる。反射板は、透明基板(1)の外界側や透明基板(7)の外界側に設けることができる。または反射板が導電性を備えていれば、透明電極層(2)又は(6)に代えて、この導電性反射板を使用することができる。

本発明のエレクトロクロミック素子は、特定の化合物を含有するエレクトロクロミック層を備えていることに加え、ビオロゲン構造化合物を含有するイオン伝導性物質層を備えているので、応答速度が速く、着色濃度の調節が容易で、しかも十分な耐久性やメモリー性を有する。また、本発明のエレクトロクロミック素子は、比較的容易にかつ安価に製造することができる。そればかりでなく、イオン伝導性物質層として固体電解質を用いることができるので、素子が破損しても電解質物質が飛び散る恐れがなく、従って、大型で安全性が高いエレクトロクロミック素子を作ることができる。

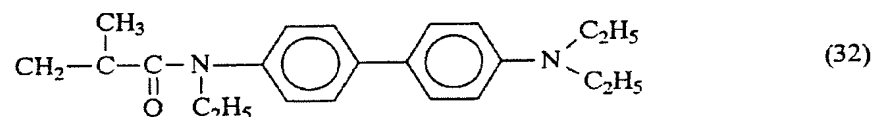
以上のことから、本発明のエレクトロクロミック素子は、建物や自動車等の乗り物用に代表される調光窓や、装飾用、間仕切り用などの他、自動車用防眩ミラー等に好適に使用することができる。

以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に制限されるものではない。

実施例 1

(1) エレクトロクロミック化合物の合成と製膜

ベンジジンと 3 当量のエチルクロライドとの反応で得られた N, N, N' - トリエチルベンジジンに、5.37 g (20 mmol) を 50 ml の塩化メチレンに溶かし、トリエチルアミン存在下で、メタクリル酸クロライド 2.30 g (22 mmol) の塩化メチレン 20 ml 溶液を滴下した。反応後、反応溶液を水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去して 6.34 g (18 mmol) の N-メタクリロイル-N, N', N' - トリエチルベンジジン (エレクトロクロミック化合物) を得た。この化合物の構造を下記に示す。



このエレクトロクロミック化合物を重合開始剤 AIBN 2 wt % とともにクロロホルムに溶解させ 10 wt % 溶液とし、透明電極として ITO のついたガラス基板の ITO 上にスピンコートにより塗布した。ホットプレート上で加熱して、クロロホルムを留去させた後、高圧水銀灯による紫外線を照射して重合架橋膜とし、膜厚約 5 μm のエレクトロクロミック層を有する基板 A を得た。なお、このエレクトロクロミック層における重合体の繰返し単位数 (一般式 (2) における a に相当) は約 20 であった。

(2) ビオロゲン化合物の合成

ビビリジル 3.12 g (20 mmol) をフラスコ中で 100 ml のアセトニトリルに溶解させ、ここに n-ヘプチルブロマイド 7.16 g (40 mmol) を加えた。

アセトニトリルの還流温度で 12 時間反応させ、析出した固体を濾別、乾燥して N, N'-ジヘプチルビビリジニウムジブロマイド 8.74 g (17 mmol) を得た。

(3) エレクトロクロミック素子の作製

透明電極となる ITO で片面が被覆されたガラス基板 (基板 B) の ITO 被覆側周辺部に、一部分を残してエポキシ系接着剤を線状に塗布し、この上に基板 A を、エレクトロクロミック層と基板 B の ITO 層とが向かい合うように重ね合わせ、加圧しながら接着剤を硬化させ、注入口付き空セルを作製した。

他方で、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (新中村化学工業株式会社製 MEO4) [オキシエチレンユニット数 4] 1.0 g、ポリエチレングリコールジメタクリレート (新中村化学工業株式会社製 9G) [オキシエチレンユニット数 9] 0.02 g、γ-ブチロラクトン 4.0 g の混合溶液に、過塩素酸リチウム 0.4 g、(2) で合成した N, N'-ジヘプチルビビリジニウムジブロマイド 0.1 g を添加し、均一溶液とした。暗室内で、上記均一溶液に光重合開始剤である 1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン (メルク社製、商品名「ダイキュアー 1116」) 0.02 g を添加して得られた均一溶液を脱気後、上述のようにして作成した空セルの注入口より電解質前駆体として注入した。

注入口をエポキシ系接着剤で封止した後、透明基板 B 側から蛍光灯の光を当てて電解質前駆体を硬化させ、固体型電解質を得た。このようにして第 1 図に示す構成の全固体型エレクトロクロミック素子を得た。

素子は組み立てた時点では着色しておらず、透過率は約 80 % であった。また、電圧を印加すると応答性に優れ、良好なエレクトロクロミック特性を示した。例えば、1.5 V の電圧を印加すると着色し、10 秒後波長 633 nm の光の透過

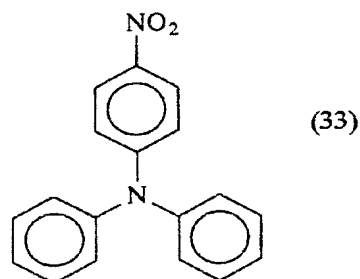
率は約10%となった。

実施例 2

(1)エレクトロクロミック化合物の合成

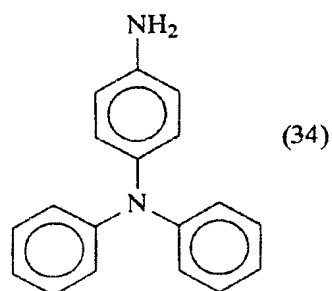
500mlの3つ口フラスコにジフェニルアミン25.4g(150mmol)、セシウムフロライド22.8g(150mmol)を秤取り、フラスコ内を窒素置換して、ジメチルスルフォキシド250ml加えて攪拌した。1-フロロ-4-ニトロベンゼン21.3g(150mmol)加えてオイルバスで120℃に加熱し、24時間攪拌を継続した。

反応溶液を氷水に注ぎ固体を析出させ、得られた固体を酢酸より再結晶させて式(33)で表される化合物29.5g(102mmol)を得た。



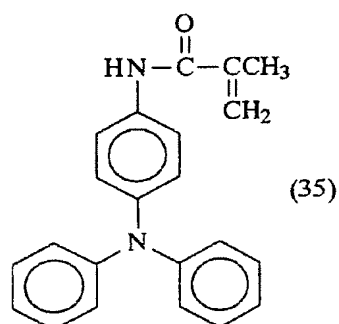
上記の化合物のうちの15.0g(52mmol)を、500ml3つ口フラスコに移し、ジメチルフォルムアミド200ml、5%パラジウム／カーボン1.5gを加えて、常圧で水素を供給した。室温で12時間攪拌を続けた後、パラジウムカーボンを濾過して除き、反応溶液を氷水に注いで固体を析出させた。

得られた白色固体を減圧乾燥させ、式(34)で示される化合物12.5g(48mmol)を得た。



式(34)の化合物12.5g(48mmol)を500mlの3つ口フラスコに移し、ベンゼン250ml、トリエチルアミン10mlを加えて、氷冷下で攪拌した。メタクリル酸クロライド6.3g(60mmol)/ベンゼン20ml溶液を滴下した。

反応溶液を1NHCl水溶液で2回、水で2回、1NNaOH水溶液で2回それぞれ洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去して式(35)で示されるエレクトロクロミック化合物13.4g(41mmol)を得た。



このエレクトロクロミック化合物を重合開始剤AIBN2wt%とともに塩化メチレンに溶解させ10wt%溶液とし、片面に反射板としてのアルミニウム板が、もう一方の面に透明電極としてのITOが付いたガラス基板のITO上に、上記溶液をスピンコートにより塗布した。ホットプレート上で加熱して、クロロホルムを留去させた後、高圧水銀灯による紫外線を照射して重合架橋膜とし、膜厚約7μmのエレクトロクロミック層を有する基板Cを得た。なお、このエレクトロクロミック層における重合体の繰り返し単位数(一般式(2)におけるaに相当)は約20であった。

(2) 防眩ミラーの作製

透明電極層となるSnO₂で片面が被覆されたガラス基板(基板D)のSnO₂被覆面側周辺部に、一部分を残してエポキシ系接着剤を線状に塗布し、この上に、上記した基板Cをエレクトロクロミック層と透明電極層とが向き合うように重ね合わせ、加圧しながら接着剤を硬化させ、注入口付き空セルを作製した。

メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（新中村化学工業株式会社製 MEO4）〔オキシエチレンユニット数4〕 1.0 g、ポリエチレングリコールジメタクリレート（新中村化学工業株式会社製 9G）〔オキシエチレンユニット数9〕 0.02 g、γ-ブチロラクトン 4.0 gの混合溶液に、過塩素酸リチウム 0.4 gを添加し、均一溶液とした。暗室内で、上記均一溶液に光重合開始剤である1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン（メルク社製、商品名「ダイキュア-1116」） 0.02 gを添加して得られた均一溶液を脱気後、上述のようにして作成した空セルの注入口より電解質前駆体として注入した。

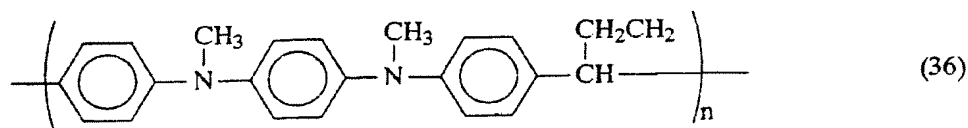
注入口をエポキシ系接着剤で封止した後、基板Cの側から蛍光灯の光を当てて電解質前駆体を硬化させ、固体型電解質を得た。このようにして第2図に示す構成の全固体型エレクトロクロミックミラーを得た。

このエレクトロクロミックミラーは組み立てた時点では着色しておらず、反射率は約75%であった。また、電圧を印加すると応答性に優れ、良好なエレクトロクロミック特性を示し、1.5Vの電圧を印加すると着色し、反射率は約10%となった。

実施例 3

(1) エレクトロクロミック化合物の合成

100mlの3つ口フラスコにN, N'-ジメチル-N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン 1.50 g (5.20 mmol)、プロピオンアルデヒド 0.39 g (6.8 mmol)、ニトロベンゼン 30 mlを入れ、40℃に加熱しながらマグネチックスターラーで攪拌した。触媒としてトリフロロ酢酸 0.05 g (0.4 mmol)を滴下した。120時間後、反応溶液をエタノールに滴下してポリマーを析出させたところ、下記式(36)のような構造のポリマー（重畳平均分子量3,500、式中のnは約10（平均値））を得た。



(2) ビオロゲン化合物の合成

ビビリジル 3.12 g (20 mmol) をフラスコ中で 100 ml のアセトニトリルに溶解させ、ここに n-ヘプチルブロマイド 7.16 g (40 mmol) を加えた。

アセトニトリルの還留温度で 12 時間反応させ、析出した固体を濾別、乾燥して N, N, -ジヘプチルビビリジニウムジブロマイド 8.74 g (17 mmol) を得た。

(3) エレクトロクロミック素子の作製

上記(1)で製造したエレクトロクロミック化合物をニトロベンゼンに溶解させ 10 重量% 溶液とし、これを ITO 被覆されたガラス基板上の ITO 側に塗布した。ホットプレート上で加熱してニトロベンゼンを除いて、該化合物の薄膜を得て (膜厚約 5 μ m)、これをエレクトロクロミック層付き透明導電性基板 (基板 E) とした。

透明電極として同じく ITO 被覆されたガラス基板 (基板 F) の ITO の周辺部に、一部分を残してエポキシ系接着剤を線状に塗布し、この上に基板 E を、エレクトロクロミック層と基板 F の ITO 層とが向かい合うように重ね合わせ、加圧しながら接着剤を硬化させ、注入口付き空セルを作製した。

メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (新中村化学工業株式会社製 MEO4) [オキシエチレンユニット数 4] 1.0 g、ポリエチレングリコールジメタクリレート (新中村化学工業株式会社製 9G) [オキシエチレンユニット数 9] 0.02 g、 γ -ブチロラクトン 4.0 g の混合溶液に、過塩素酸リチウム 0.4 g、ヘプチルビオロゲン 0.1 g を添加し、均一溶液とした。暗室内で、上記均一溶液に光重合開始剤である 1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン (メルク社製、商品名「ダイキュア-1116」) 0.02 g を添加して得られた均一溶液を脱気後、上述のようにして作成した空セルの注入口より電解質前駆体として注入した。

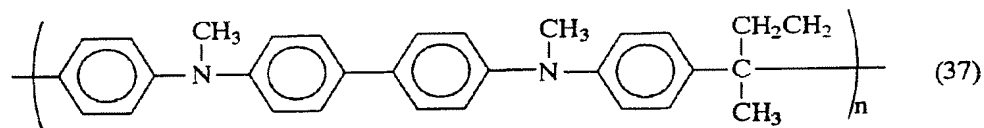
注入口をエポキシ系接着剤で封止した後、透明基板F側から蛍光灯の光を当てて電解質前駆体を硬化させ、固体型電解質を得た。このようにして第1図に示す構成の全固体型エレクトロクロミック素子を得た。

素子は組み立てた時点では着色しておらず、透過率は約80%であった。また、電圧を印加すると応答性に優れ、良好なエレクトロクロミック特性を示した。すなわち、1.5Vの電圧を印加すると着色し、10秒後波長633nmの光の透過率は約10%となった。

実施例4

(1) エレクトロクロミック化合物の合成

100mlの3つ口フラスコにN, N'-ジメチル-N, N'-ジフェニルベンジジン 1.50g (4.12mmol)、メチルエチルケトン 0.42g (5.8mmol)、ニトロベンゼン 30mlを入れ、60℃に加熱しながらマグネチックスターラーで攪拌した。触媒として硫酸 0.05g (0.5mmol)を滴下した。140時間後、反応溶液をエタノールに滴下してポリマーを析出させたところ、下記式(37)のような構造のポリマー(重量平均分子量4,000、式中のnは約10(平均値))を得た。



(2) ビオロゲン化合物の合成

メタノール中で、ビビリジルとヘプチルクロライドとを等モル量で反応させて、モノ置換体N-ヘプチルビビリジニウムクロライドを得た。このN-ヘプチルビビリジニウムクロライド7.06g (21mmol)をメタノール150mlに溶解させ、2-ブロモエチルメタクリレート11.39g (21mmol)を加えて、室温で24時間攪拌し、N-ヘプチル-N'-メタクリルエチルビビリジニウムジブロマイドを得た。

(2) 防眩ミラーの作製

上記(1)で製造したエレクトロクロミック化合物をニトロベンゼンに溶解させ、10重量%溶液とした。この溶液を、一方の表面にアルミニウム反射板、他方の表面に SnO_2 透明導電膜が設けられているガラス基板の、 SnO_2 膜上に塗布し、ホットプレート上で加熱してニトロベンゼンを除いてエレクトロクロミック化合物の薄膜(膜厚約 $5\mu\text{m}$)を形成させることにより、エレクトロクロミック層付き反射性導電基板(基板G)を得た。

一方、透明電極層となる SnO_2 で片面が被覆されたガラス基板(基板H)の SnO_2 被覆面側周辺部に、一部分を残してエポキシ系接着剤を線状に塗布し、この上に、上記の基板Gをエレクトロクロミック層と透明電極層とが向き合うように重ね合わせ、加圧しながら接着剤を硬化させ、注入口付き空セルを作製した。

メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(新中村化学工業株式会社製 ME04) [オキシエチレンユニット数4] 1.0g、ポリエチレングリコールジメタクリレート(新中村化学工業株式会社製 9G) [オキシエチレンユニット数9] 0.02g、 γ -ブチロラクトン 4.0gの混合溶液に、過塩素酸リチウム0.4gを添加し、均一溶液とした。暗室内で、上記均一溶液に光重合開始剤である1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン(メルク社製、商品名「ダイキュアー1116」) 0.02g、N-ヘプチル-N'-メタクリルエチルピリジニウムジブロマイド0.1gを添加して得られた均一溶液を脱気後、上述のようにして作成した空セルの注入口より電解質前駆体として注入した。

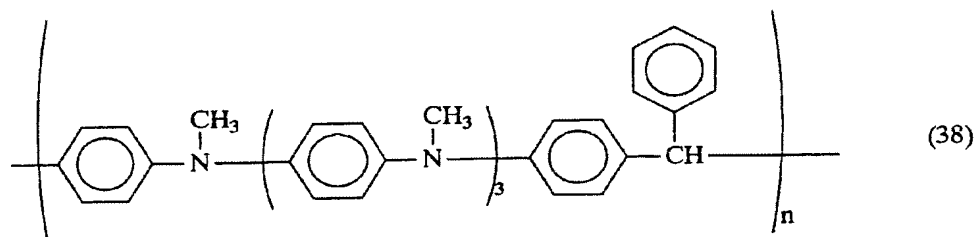
注入口をエポキシ系接着剤で封止した後、透明基板Gの側から蛍光灯の光を当てて電解質前駆体を硬化させ、固体型電解質を得た。このようにして第2図に示す構成の全固体型エレクトロクロミックエレクトロクロミック素子を得た。

このエレクトロクロミック素子は組み立てた時点では着色しておらず、反射率は約75%であった。

また、電圧を印加すると応答性に優れ、良好なエレクトロクロミック特性を示し、

实施例 5

100 ml の3つ口フラスコにN, N'-ジメチル-N, N'-ジ(N-メチル-N-フェニル-p-アニリノ)-フェニル-p-フェニレンジアミン 3.00 g (6.02 mmol) とベンズアルデヒド 0.83 g (7.8 mmol)、ニトロベンゼン 30 ml を入れ、60℃に加熱しながらマグネチックスターラーで攪拌した。触媒として硫酸 0.05 g (0.5 mmol) を滴下した。150時間後、反応溶液をエタノールに滴下してポリマーを析出させたところ、下記式(38)のような構造のポリマー(重量平均分子量3,000、式中のnは約5(平均値))を得た。



上記(1)で製造したエレクトロクロミック化合物をニトロベンゼンに溶解させ10重量%溶液とし、これを一方の面が SnO_2 薄膜で被覆されたガラス基板上の SnO_2 薄膜上に塗布した。ホットプレート上で加熱してニトロベンゼンを除き、エレクトロクロミック層付き透明導電基板(基板I)を得た。

一方、片面に透明電極となる SnO_2 膜が付いたガラス基板（基板 J）の SnO_2 膜側周辺部に、一部分を残してエポキシ系接着剤を線状に塗布した。この上に上記の基板 I を、エレクトロクロミック層と SnO_2 面とが向かい合うように重ね合わせ、加圧しながら接着剤を硬化させ、注入口付き空セルを作製した。

メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（新中村化学工業株式会
社製 MEO9）〔オキシエチレンユニット数9〕1.0g、ポリエチレング

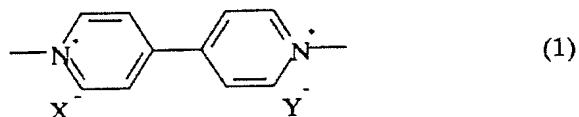
リコールジメタクリレート（新中村化学工業株式会社製 9 G）〔オキシエチレンユニット数9〕0.02 g、γ-ブチロラクトン 4.0 gの混合溶液に、過塩素酸リチウム 0.4 gを添加し、均一溶液とした。暗室内で、上記均一溶液に光重合開始剤である1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン（メルク社製、商品名「ダイキュア-1116」）0.02 gを添加して得られた均一溶液を脱気して上記のようにして作成したセルに電解質前駆体として注入した。注入口をエポキシ系接着剤で封止した後、透明基板Jの側から蛍光灯の光を当てて電解質前駆体を硬化させ、固体型電解質を得た。

このようにして、第1図に示す構成の全固体型エレクトロクロミックエレクトロクロミック素子を得た。

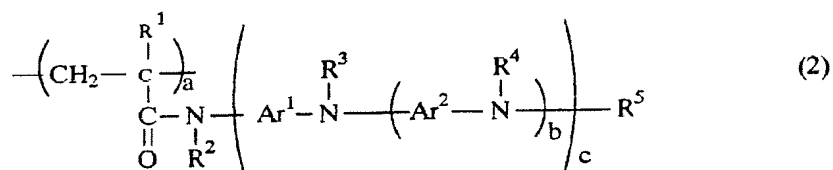
このエレクトロクロミック素子は組み立てた時点では着色しておらず、透過率は約70%であった。また、電圧を印可すると応答性に優れ、良好なエレクトロクロミック特性を示し、1.5 Vの電圧を印加すると着色し、透過率は約10%となつた。

請 求 の 範 囲

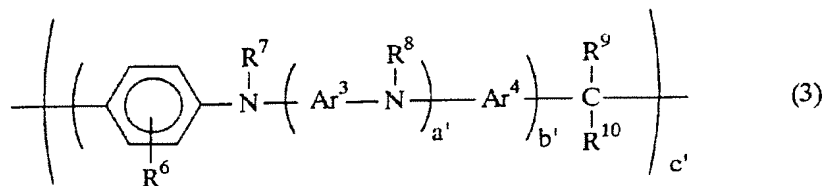
1. 少なくとも一方が透明である2枚の導電基板と、この基板間に設けたイオン伝導性物質層と、このイオン伝導性物質層と前記導電基板との間の少なくとも一方に設けたエレクトロクロミック層とで構成されるエレクトロクロミック素子において、前記のイオン伝導性物質層が、下記的一般式(1)で示されるビオロゲン構造を持つ化合物を含有し、前記のエレクトロクロミック層が、下記的一般式(2)又は(3)で示される化合物を含有していることを特徴とするエレクトロクロミック素子。



(式中、 X^- 、 Y^- は同一であっても異なってもよく、それぞれ個別にハロゲンアニオン、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ から選ばれる対アニオンを示す。)

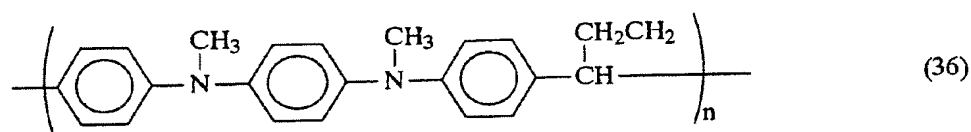


(式中、 R^1 は水素または炭素数1～5のアルキル基、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ個別に水素または炭素数1～20炭化水素基または炭化水素残基を表し、それぞれ同一でも異なってもよく、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ個別に炭素数6～20の二価の芳香族炭化水素残基を表す。 a は2以上の整数を、 b および c は0～3の整数をそれぞれ示す。)

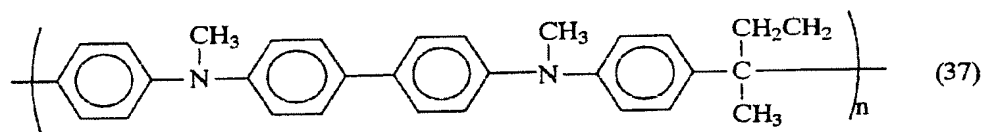


(式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ個別に水素または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素残基を示し、それぞれ同一でも異なっても良く、 Ar^4 および Ar^5 はそれぞれ個別に 2 価の芳香族炭化水素残基を示し、 a' は 0 ～ 3 の整数を、 b' は 1 ～ 2 の整数を、 c' は 2 以上の整数をそれぞれ示す。)

2. 前記のエレクトロクロミック層が、式 (36) で示される重合物 (n は平均値で約 10) で構成される請求項 1 記載のエレクトロクロミック素子。

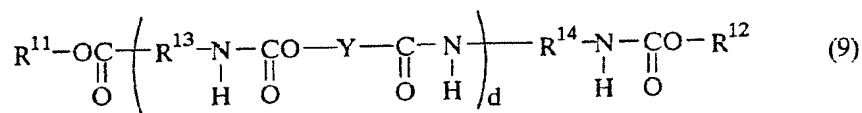


3. 前記のエレクトロクロミック層が、式 (37) で示される重合物 (n は平均値で約 10、重量平均分子量 4,000) で構成される請求項 1 記載のエレクトロクロミック素子。



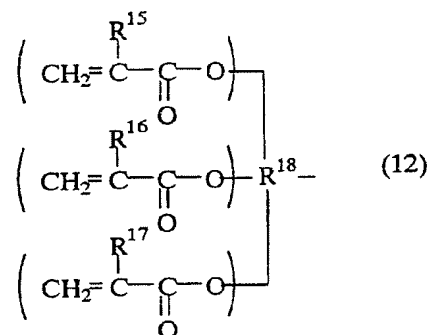
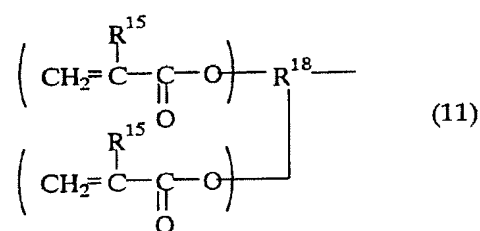
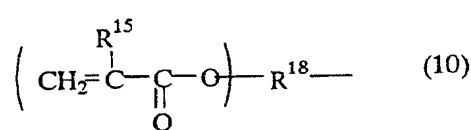
4. 前記のエレクトロクロミック層が、式 (38) で示される重合物 (n は平均で約 5、重量平均分子量 3,000) で構成される請求項 1 記載のエレクトロクロミック素子。

5. 前記のイオン伝導性物質層が、一般式 (9) で示されるウレタンアクリレートと、極性溶媒と支持電解質と含有する組成物に、ビオロゲン構造化合物を加えた混合物で構成される請求項 1 のエレクトロクロミック素子。



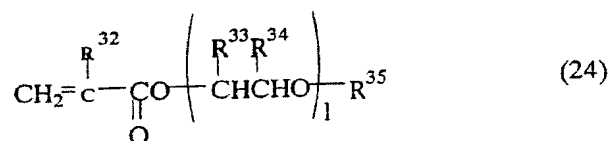
(式中、 R^{11} および R^{12} は同一または異なる基であって、下記の一般式 (1

0) ~ (12) から選ばれる基を示し、 R^{13} および R^{14} は同一または異なる基であって、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 2 ~ 12 の 2 価炭化水素残基を示し、Y はポリエーテル単位、ポリエステル単位、ポリカーボネート単位またはこれらの混合単位を示す。また d は 1 ~ 100、好ましくは 1 ~ 50、さらに好ましくは 1 ~ 20 の範囲の整数を示す。)

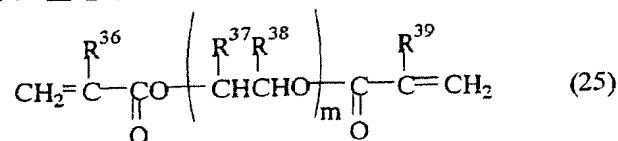


一般式 (10) ~ (12) に於いて、 $R^{15} \sim R^{17}$ は同一または異なる基であって水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、また R^{18} は炭素数 1 ~ 20 の、好ましくは 2 ~ 8 の 2 ~ 4 価有機残基を示す。

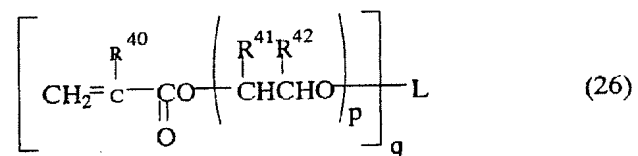
8. 前記のイオン伝導性物質層が、下記の一般式 (24) ~ (26) の何れか一つで示されるアクリロイル変性ポリアルキレンオキシドと、極性溶媒と支持電解質と含有する組成物に、ピオロゲン構造化合物を加えた混合物で構成される請求項 1 のエレクトロクロミック素子。



(式中、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} は、各々個別に水素または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示し、1 は 1 以上の整数を示す。)

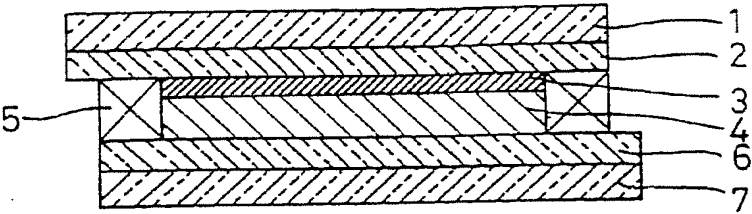


(式中、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} および R^{39} は、各々水素または、1～5の炭素原子を有するアルキル基であり、 m は1以上の整数を示す。)

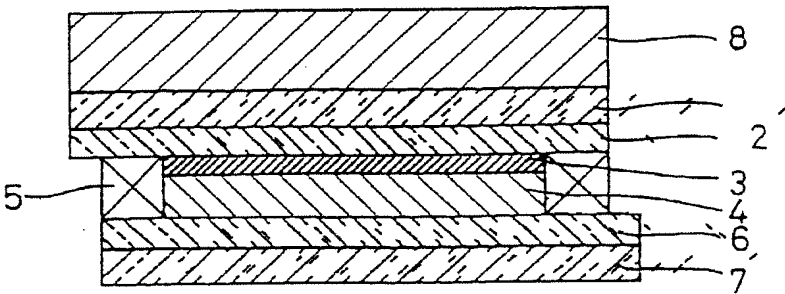


(式中、 R^{40} 、 R^{41} 、および R^{42} は、各々水素または1～5の炭素原子を有するアルキル基であり、 p は1以上の整数を示し、 q は2～4の整数であり、 L は q 価の連結基を示す。)

第 1 図



第 2 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/05737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ G02F1/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ G02F1/15

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
STN (CAS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 55-80483, A (International Business Machines Corp.), 17 June, 1980 (17. 06. 80) & EP, 12419, A	1-8
A	JP, 63-225688, A (The Fujikura Cable Works, Ltd.), 20 September, 1988 (20. 09. 88) (Family: none)	1-8
A	JP, 63-43124, A (Nissan Motor Co., Ltd.), 24 February, 1988 (24. 02. 88) & US, 4832467, A	1-8
A	JP, 03-241322, A (Nippon Oil Co., Ltd.), 28 October, 1991 (28. 10. 91) & JP, 2640548, B2	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
8 March, 1999 (08. 03. 99)

Date of mailing of the international search report
23 March, 1999 (23. 03. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/05737

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. G 02 F 1/15

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. G 02 F 1/15

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
実用新案公報 1926-1996
日本国公開実用新案公報 1971-1996

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
STN (CAS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 55-80483, A (インターナショナル・ビジネス・マシーンス・コーポレーション), 17. 6月. 1980 (17.06.80)&EP, 12419, A	1-8
A	JP, 63-225688, A (藤倉電線株式会社), 20. 9月. 1988 (20.09.88) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 63-43124, A (日産自動車株式会社), 24. 2月. 1988 (24.02.88)&US, 4832467, A	1-8
A	JP, 03-241322, A (日本石油株式会社), 28. 10月. 1991 (28.20.91)&JP, 2640548, B2	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 08. 03. 99

国際調査報告の発送日

23.03.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
田部 元史

印

2 K 8708

電話番号 03-3581-1101 内線 3254